

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



Trabajo de Tesis Doctoral

***Obtención y propiedades de compuestos
calcogenilcarbonílicos con sustituyentes
halógenos y alquílicos***

Melina Vanesa Cozzarín

Dirección
Profesora Dra. Rosana Mariel Romano

La Plata, Argentina
2013



Este trabajo fue realizado en el Centro de Química Inorgánica Dr. Pedro J. Aymonino, CEQUINOR, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, bajo la dirección de la Dra. Rosana Mariel Romano. Constituye la Tesis Doctoral que elevo a consideración de las autoridades correspondientes para optar por el título de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas, Orientación Química.

a mamá y al Edu

*“Hay hombres que luchan un día y son buenos.
Hay otros que luchan un año y son mejores.
Hay quienes luchan muchos años, y son muy buenos.
Pero hay los que luchan toda la vida,
esos son los imprescindibles.”*

Bertold Brecht

Agradecimientos

Afortunadamente, son muchas las personas con las que he tenido la maravillosa experiencia de compartir esta etapa de mi vida. Y son muchas las personas a las que debo agradecer el haber logrado llegar a este punto.

Para comenzar, quiero agradecer a mi directora, la Dra. Rosana Romano, por su paciencia y perseverancia. Este trabajo jamás hubiera llegado a concretarse sin su guía.

Al Dr. Carlos Della Védova, por su colaboración con las medidas realizadas, por darme un lugar en el CEQUINOR y por las valiosas recomendaciones en los seminarios de grupo.

Al Prof. Helge Willner, de la Universidad de Wuppertal, y al Prof. Mao-Fa Ge, del Instituto de Química de la Academia China de Ciencias, por sus aportes a los trabajos compartidos.

Al Dr. Jorge Jíos, por las medidas de RMN y el asesoramiento recibido al respecto.

Al CONICET y la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, por las becas doctorales que me permitieron realizar mis estudios de doctorado. También a todas las instituciones que hicieron posible este trabajo a través del financiamiento recibido, CONICET, ANPCyT y la Universidad Nacional de La Plata.

A todos mis compañeros de trabajo por los momentos compartidos. A Yeny, Jovanny, Lore, Mariana, Nahir, Sonia, Lucas, Vani, Luis y Paul, por la ayuda, las explicaciones y el tiempo compartido cuando empecé.

Al equipo actual del LANAIS, las LDT y LDD, por la compañía y por estar siempre dispuestas a darme una mano: Angie, Yani Berrueta, Yani Bava, Euge, Luciana T., Marce, Ceci y, en especial, a Lu Juncal. A las lindas tucumanas, Lis y Andre, con quienes cada minuto compartido no tuvo desperdicio, en lo personal y en lo laboral.

A Feli y Jéssica, que espero puedan concretar sus estudios.

A Jessi Chiarandini, por repartir calidez y alegría entre todos los que la rodean.

A todos los trabajadores del centro, que hicieron y hacen posible su funcionamiento. A Adriana, Cristina, Lito, Fernando, Néstor y Martín. A Mabel, por su amistad y confianza. A Jorge.

A todos los becarios, docentes e investigadores que forman parte de CEQUINOR.

A mi familia, que tanto le debo y tan poco tiempo he podido dedicarle.

En primer lugar, a quienes va dedicada esta Tesis, porque sin su desmesurado esfuerzo jamás hubiera podido llegar a estudiar mi carrera de grado. A mi mamá, Ana, por todo su sacrificio, porque le debo lo que soy. Al Edu, por hacer de su vida un culto a la familia y la sencillez, por seguir conmigo en cada recuerdo, aunque hoy no pueda compartir este momento conmigo.

A Carlos, por su amor y compañía. Porque me hubiera sido imposible escribir la tesis sin él a mi lado. Por soportar mis nervios y contenerme. Por aprender la difícil tarea de entenderme. Sobre todo, por ser el mejor compañero de vida y el mejor padre que pueda imaginar.

A mis tres "locos bajitos", Iru, Nico y Ani. Porque sus ocurrencias, mimos y sonrisas son mi combustible diario. Por ser mi felicidad y orgullo. En especial a Iru, por ser tan buena hermana, tan comprensiva y madura a su corta edad.

A mi hermana, Flavia, por estar siempre que la necesité, sin importar nada más.

A mis suegros, Silvia y Pepe, por ser mis segundos padres y estar siempre dispuestos a colaborar. Por cuidar a los nenes y cuidarnos a los cinco cada vez que pudieron. A mis cuñados, Sele (¡gracias por aguantarme!), Egly, Bárbara, Nahuel, Vicky y Ale, gracias por ser tíos, amigos, compinches de los peques.

A todos los que me han dado su cariño siempre, sin importar la distancia. Mis primos Carlos, Isa, Nora, Hugo, Moni y Clau, y la tía Lidia. Mis amigas incondicionales: ¡las brujas! Ine, Viole, Lore, Ana, Mari y Andre, y las que siempre están presentes a la distancia Jorja, Vani, Mer y Sil. Todas las visitas y reuniones pendientes serán saldadas.

A todos los amigos y compañeros que he tenido a lo largo de estos años. A los que siguen a mi lado y a los que por diferentes motivos ya no lo están. De todos ellos aprendí algo imborrable. Sobre todo, a mis compañeros de Suma y CCyP, por trabajar sin descanso. Por último, quiero agradecer a todos los que a lo largo de los años han luchado en defensa de la educación pública y gratuita para todos.

Índice

Introducción general.....	1
Referencias.....	6

Capítulo 1: Técnicas experimentales

1.1. Introducción.....	11
1.2. Técnicas de vacío.....	11
1.3. Espectroscopia FTIR.....	14
1.4.. Espectroscopia Raman.....	15
1.5. Cromatografía Gaseosa acoplada a Espectrometría de Masas (CG-MS).....	16
1.6. Espectroscopia UV-visible.....	16
1.7. Espectroscopia RMN, ^1H , ^{13}C	17
1.8. Espectroscopia FTIR de especies químicas aisladas en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas.....	17
1.8.1. Equipo de matrices 1.....	17
1.8.2. Equipo de matrices 2.....	18
1.8.3. Fotoquímica en matrices de gases inertes.....	21
1.9. Espectroscopia Fotoelectrónica	21
1.10. Química computacional.....	21
1.11. Referencias.....	22

Capítulo 2: Etanoatos de xantógenos

2.1. Introducción.....	29
2.1.1. Aplicaciones industriales.....	29
2.1.2 Aplicaciones biológicas.....	31
2.2. Etanoato de isopropil xantógeno (CH_3) $_2\text{CHOC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$	33
2.2.1. Síntesis y purificación.....	33

2.2.2. Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (CG-MS).....	34
2.2.3. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear, $1H$ y ^{13}C RMN.....	38
2.2.4. Cálculos computacionales	40
2.2.5. Espectroscopia FTIR.....	48
2.2.6. Espectroscopia Raman.....	54
2.2.7. Espectroscopia en matrices de gases inertes.....	54
2.2.8. Fotoquímica en matrices de gases inertes.....	56
2.2.9. Espectroscopia UV-visible.....	56
2.2.10. Interacción con distintos solventes.....	61
2.3. Etanoato de metilxantógeno $CH_3OC(S)SC(O)OCH_2CH_3$	63
2.3.1. Síntesis y purificación.....	63
2.3.2. Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (CG-MS).....	64
2.3.3. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear, RMN $1H$ y ^{13}C	67
2.3.4. Cálculos computacionales.....	68
2.3.5. Espectroscopia FTIR.....	72
2.3.6. Espectroscopia Raman.....	78
2.3.7. Espectroscopia FTIR en matrices de gases inertes.....	80
2.3.8. Fotoquímica en matrices de gases inertes.....	80
2.3.9. Espectroscopia UV-visible.....	85
2.3.10. Interacciones con distintos solventes.....	87
2.4. Tiocarbonato ácido de O-etilo $CH_3CH_2OC(O)SH$	91
2.4.1. Identificación mediante CG-MS.....	91
2.4.2. Cálculos computacionales.....	93
2.4.3. Estudio vibracional experimental.....	95
2.5. Conclusiones.....	97
2.6. Referencias.....	98

Capítulo 3: Nuevos fluoruros aislados en matriz de Ar

3.1. Aislamiento del Fluoruro de fluorocarbonilsulfenilo $FC(O)SF$	107
3.1.1 Introducción.....	109
3.1.2 Procedimiento experimental.....	110
3.1.3. OCS y F_2 aislados en matriz de Ar	110
3.1.4. Fotoquímica de matrices.....	113
3.1.5. Cálculos computacionales.....	126
3.1.5.1. Fluoruro de fluorocarbonilsulfenilo, $FC(O)SF$	127
3.1.5.2. Complejos moleculares entre OCS y F_2	129
3.1.5.3. Complejos moleculares de CO con F_2 y SF_2	133
3.2. Aislamiento del Fluoruro de fluorotiocarbonilsulfenilo $FC(S)SF$	139
3.2.1. Introducción.....	141
3.2.2. Procedimiento experimental.....	141
3.2.3. CS_2 y F_2 aislados en matriz de Ar	142
3.2.4. Fotoquímica de matrices.....	144
3.2.5. Cálculos computacionales.....	153
3.2.5.1. Fluoruro de fluorotiocarbonilsulfenilo, $FC(S)SF$	154
3.2.5.2. Complejos moleculares CS_2 y F_2	156
3.3. Migración de átomos de Flúor.....	159
3.4. Conclusiones.....	161
3.4.1. $OCS + F_2$	161
3.4.2. $CS_2 + F_2$	163
3.4.3. Migración de átomos de Flúor en matriz de Ar	164
3.5. Referencias.....	164

Capítulo 4: Síntesis y propiedades del $FC(O)SSCl$

4.1 .Introducción.....	173
4.2. Síntesis y purificación.....	173
4.2.1. Síntesis del $(CH_3)_2CHOC(S)S^-K^+$	173
4.2.2. Síntesis del $(CH_3)_2CHOC(S)SSC(S)OCH(CH_3)_2$	174
4.2.3. Síntesis del $(CH_3)_2CHOC(S)SC(S)OCH(CH_3)_2$	174
4.2.4. Síntesis del $ClC(O)SSCl$	175
4.2.5. Síntesis del $FC(O)SSCl$	176

4.3. Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas.	
CG-MS.....	177
4.4. Cálculos computacionales.....	179
4.5. Espectroscopia vibracional experimental.....	182
4.5.1. Espectroscopia infrarroja en fase gaseosa.....	182
4.5.2. Espectroscopia Raman en fase líquida.....	186
4.5.3. Espectroscopia infrarroja en matriz de Ar.....	188
4.5.4. Fotoquímica en matriz de Ar.....	188
4.5.4.1. Análisis experimental.....	188
4.5.4.2. Complejos moleculares.....	201
4.6. Conclusiones.....	209
4.7. Referencias.....	212

Capítulo 5: Espectroscopia Fotoelectrónica. ClC(O)SSCl y FC(O)SSCl

5.1. Introducción.....	219
5.2. ClC(O)SSCl.....	220
5.3. FC(O)SSCl.....	224
5.4. Cationes radicales ClC(O)SSCl ^{†•} y FC(O)SSCl ^{†•}	228
5.5. Conclusiones.....	229
5.6. Referencias.....	230

Conclusiones generales.....233

Referencias.....	238
------------------	-----

Publicaciones derivadas de este trabajo de Tesis.....241

Anexo.....243

Introducción general



Dibujo: Nicolás Llerena Cozzarín

Los compuestos con la estructura molecular XC(W)ZY , en las cuales W y Z pertenecen al grupo de los calcógenos, suelen ser denominados con el nombre general de calcogenilcarbonílicos. Las letras X e Y representan en este caso un átomo de halógeno, hidrógeno o un resto alquilo. Las sustancias de esta clase más conocidas y estudiadas son aquellos en los que los elementos W y Z son oxígeno, azufre y, en menor medida, selenio. Sobre estos compuestos existe una vasta experiencia en el grupo de trabajo en el cual se llevó a cabo este trabajo de Tesis Doctoral.

En particular la conformación y estructura del grupo $-\text{C(W)Z}-$ resulta determinante para las propiedades físicas y químicas de las moléculas que lo contienen. Ya sea para moléculas pequeñas, donde ambos sustituyentes son monoatómicos como por ejemplo HC(O)SH ,¹ FC(O)SCI ,^{2,3} ClC(S)SCI ⁴ o moléculas de mayor tamaño, con sustituyentes alquílicos como $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SC(O)OCH}_3$,⁵ $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SSC(S)OCH(CH}_3)_2$,⁶ incluso para macromoléculas como la Coenzima A.⁷ En todos los casos, existe una relación funcional estrecha entre los sustituyentes enlazados al grupo $-\text{C(W)Z}-$, la conformación adoptada y las propiedades de la sustancia.

Habitualmente, la estructura espacial preferida por los compuestos calcogenilcarbonílicos consiste en adoptar la simetría local plana en torno al enlace C-Z. Esta geometría se ve favorecida por la deslocalización electrónica de resonancia entre el enlace doble $\text{C}=\text{W}$ y el par de electrones libres de simetría π localizado sobre el átomo Z. Este efecto se conoce como efecto mesomérico o interacción de resonancia⁸ y resulta más relevante cuanto más efectivo sea el solapamiento entre los orbitales $\pi^*_{\text{C}=\text{W}}$ y $n_{\pi\text{Z}}$. Esto ocurre, por ejemplo, cuando W y Z son átomos de oxígeno. Tiene una dependencia directa con la “disponibilidad” de esos orbitales y, por lo tanto, con la capacidad de los sustituyentes X e Y de actuar como donores o aceptores de electrones. Para esta geometría plana existen dos conformaciones posibles, una donde el ángulo de torsión $\tau(\text{W}=\text{C}-\text{Z}-\text{Y})$ sea 0° , conocida como forma *syn* y otra donde este ángulo sea de 180° , generalmente nombrada como forma *anti* (Figura 1.1). La preferencia conformacional de la forma *syn* se ha interpretado en términos del efecto anomérico generalizado a través de las interacciones entre los pares libres σ del átomo Z y los orbitales antienlazantes $\sigma^*_{\text{C}=\text{W}}$ y $\sigma^*_{\text{C}-\text{Y}}$.^{9,10}

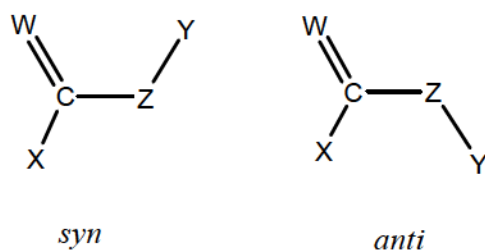


Figura 1.1. Representación esquemática de las conformaciones *syn* y *anti* de los compuestos calcogenilcarbonílicos.

En este trabajo de Tesis se obtuvieron y estudiaron las propiedades de diferentes compuestos conteniendo los grupos -C(O)O-, -C(O)S-, -C(S)O- y -C(S)S-. Las especies analizadas pueden ser divididas en dos grandes grupos, de acuerdo a su estabilidad. Por un lado aquellas moléculas que son relativamente estables en las condiciones ambientales habituales y, por esta característica, han podido prepararse por métodos químicos convencionales. Dos compuestos de la familia de los xantógenos, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{OC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$, el tiol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)SH}$ y dos disulfuros, FC(O)SSCl y ClC(O)SSCl pertenecen a este primer grupo. El segundo grupo está formado por especies que no son estables en condiciones normales, y que por lo tanto requirieron condiciones especiales para su formación y estudio. Este es el caso de las nuevas especies FC(O)SF y FC(S)SF , que fueron aisladas en condiciones de matriz a temperaturas criogénicas.

En el **Capítulo 1** se detallan las diferentes condiciones experimentales y técnicas empleadas en este trabajo como espectroscopia FTIR, Raman, cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C , UV-visible y espectroscopia fotoelectrónica. En particular se describe el equipamiento utilizado para los estudios fotoquímicos de especies químicas aisladas en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas acoplado a la técnica de espectroscopia FTIR

En este trabajo también se realizaron cálculos computacionales con el programa Gaussian 03 para contrastar las observaciones experimentales con las predicciones teóricas. Esta práctica resultó muy ventajosa especialmente para todas las especies que fueron estudiadas por primera vez. En algunas experiencias fue necesario avanzar sobre una evaluación teórica a partir de ciertos principios básicos, para facilitar la interpretación de los resultados experimentales. En otros casos, se concretó el análisis de los datos experimentales y se utilizaron cálculos computacionales a posteriori para verificar o aportar elementos que permitieran reforzar o refutar algunas de conclusiones arribadas. En el **Capítulo 1** se describe la metodología teórica empleada.

En el **Capítulo 2** se presenta la síntesis y purificación de compuestos que poseen múltiples aplicaciones en la industria, los etanoatos de xantógenos. Las moléculas de estas sustancias contienen grupos calcogenilcarbonílicos en su fórmula, en particular, los grupos -C(O)O-, -C(O)S-, -C(S)O- y -C(S)S- combinados entre sí. En este capítulo se estudia el etanoato de isopropilxantógeno, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$, y el etanoato de metilxantógeno, $\text{CH}_3\text{OC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$. En ambos casos se utilizaron la cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (CG-MS) y la espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (^1H , ^{13}C) como criterios de identificación y pureza. Se analizaron los espectros IR y Raman en fase líquida, los espectros UV-visible medidos en solventes con distintas polaridades y se estudiaron los productos de fotólisis aislados en matriz de argón. También se investigó el

tiocarbonato ácido de O-etilo, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{SH}$, mediante espectroscopia IR (en fase líquida y matriz de argón) y Raman y espectrometría de masas. Este compuesto fue encontrado como subproducto de las síntesis química de los etanoatos de xantógenos, así como también como producto principal de la fotólisis del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$.

En el **Capítulo 3** se presenta el aislamiento en matriz de dos compuestos desconocidos hasta el momento, el fluoruro de fluorocarbonilsulfenilo, $\text{FC}(\text{O})\text{SF}$ y el fluoruro de fluorotiocarbonilsulfenilo, $\text{FC}(\text{S})\text{SF}$. Estas especies fueron generadas a partir de la reacción fotoquímica entre OCS y F_2 , para el primero, y CS_2 y F_2 para el segundo. El estudio de los mecanismos de las reacciones fotoquímicas fue realizado por espectroscopia FTIR como una función del tiempo de irradiación. A partir del comportamiento cinético de las diferentes absorciones IR en función del tiempo de fotólisis fue posible la identificación de diferentes productos, ya sea por comparación con espectros de bibliografía, para el caso de especies ya reportadas, o a partir de la comparación con simulaciones teóricas, para el caso de especies nuevas. En ambas reacciones fue posible la determinación de los mecanismos de reacción, incluyendo la detección de intermediarios reactivos como complejos de van der Waals y radicales libres.

En el **Capítulo 4** se presenta la preparación del $\text{FC}(\text{O})\text{SSCl}$, un compuesto desconocido hasta el actual trabajo, mediante un proceso llevado a cabo en 5 etapas. En la última de estas etapas se trató el $\text{ClC}(\text{O})\text{SSCl}$ con el agente fluorante TIF. El compuesto fue estudiado por espectroscopia FTIR en fase gaseosa y Raman en fase líquida. Además se realizó el estudio fotoquímico por espectroscopia FTIR en matriz de argón. Se analizó el mecanismo de evolución fotoquímica mediante la detección de los productos obtenidos, entre los cuales se observan distintos complejos de tipo van der Waals. Todos los estudios realizados sobre esta nueva molécula aportan valiosa información sobre su comportamiento químico y las características de sus enlaces moleculares, principalmente, al poder compararse con los compuestos análogos $\text{FC}(\text{O})\text{SSCH}_3$ ¹¹ y $\text{ClC}(\text{O})\text{SSCl}$.¹²

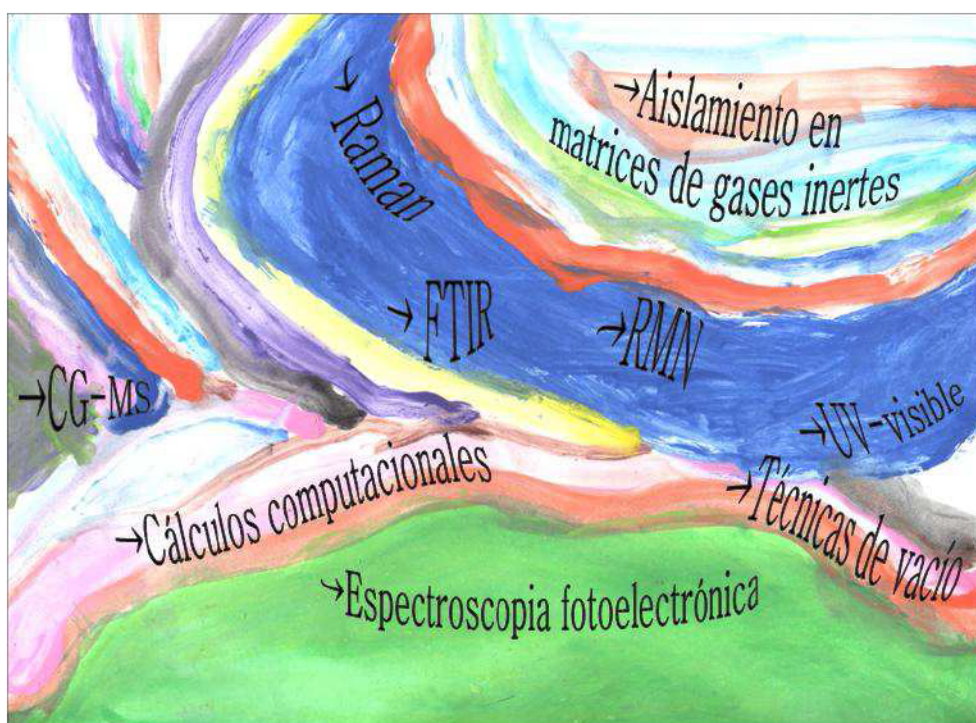
Por último, en el **Capítulo 5** se estudian las propiedades electrónicas de los disulfuros $\text{ClC}(\text{O})\text{SSCl}$ y $\text{FC}(\text{O})\text{SSCl}$, utilizando la técnica de espectroscopia fotoelectrónica. Se determinaron los primeros potenciales de ionización de estas dos moléculas. La interpretación de los espectros fue realizada con la ayuda de las predicciones teóricas, en términos de los orbitales de valencia. Se calcularon, además las geometrías de los estados fundamentales de los cationes formados luego de la ionización.

Referencias

- ¹ C. O. Della Védova, *Conformational study of monothioformic acid, HC(O)SH*, J. Raman. Spectrosc., 1991, 22, p. 291-295.
- ² A. Haas, H. Reinke, *(Halogenocarbonyl) sulfur pseudohalides*, Angew. Chem., 1967, 15, p. 687-688.
- ³ C. O. Della Védova, E. H. Cutin, E. L. Varetti, A. H. Jubert, P. J. Aymonino, *Rotational isomerism in Fluorocarbonylsulfenyl chloride, FC(O)SCl*, Can. J. Anal. Sci. Spectr., 1984, 29, p. 130-133.
- ⁴ Y. A. Tobón, R. M. Romano, C. O. Della Védova, A. J. Downs, *Formation of the new halogenothiocabonylsulfenyl halides, XC(S)SY, through Photochemical matrix reactions starting from CS₂ and a dihalogen molecule XY (XY=Cl₂, Br₂, or BrCl)*, Inorg. Chem., 2007, 46, p. 4692-4703.
- ⁵ Y. A. Tobón Correa, R. M. Romano, E. Hey-Hawkins, R. Boese, C. O. Della Védova, *A comprehensive study of (CH₃)₂CHOC(S)SC(O)OCH₃ using matrix isolation technique, X-ray analysis, spectroscopic studies and theoretical calculations*, J. Phys. Org. Chem., 2009, 22, p. 815-822.
- ⁶ Y. A. Tobón Correa, *Estudio vibracional, conformacional y teórico de moléculas sulfenilcarbonílicas, sulfeniltiocarbonílicas y relacionada*, Tesis Doctoral, Fac. Cs. Exactas, UNLP, 2008.
- ⁷ A. M. M. El-Assar, C. P. Nash, L. L. Ingraham, *Infrared and raman spectra of S-methyl thioacetate: towards an understanding of the biochemical reactivity of esters of coenzyme A*, Biochem., 1982, 21 (8), p. 1972-1976.
- ⁸ A. J. Kirby, *The anomeric effect and related stereoelectronic effects at oxygen*, Ed. Springer-Verlag, Berlin, 1983, 15.
- ⁹ J. R. Larson, N. D. Epiotis, F. Bernardi, *The importance of σ conjugative interactions in rotational isomerism*, J. Am. Chem. Soc., 1978, 100 (18), p. 5713-5716.
- ¹⁰ M. F. Erben, C. O. Della Védova, R.M. Romano, R. Boese, H. Oberhammer, H. Willner, O. Sala, *Anomeric and mesomeric effects in methoxycarbonylsulfenyl chloride, CH₃OC(O)SCl: An experimental and theoretical study*, Inorg. Chem., 2002, 41 (5), p. 1064-1071.
- ¹¹ C. O. Della Védova, *On the transferability of the conformation in FC(O)S-containing compounds: conformation and properties of methylfluorocarbonyl disulphide FC(O)SSCH₃*, Spectrochim. Acta, 1991, 47 A (11), p. 1619-1626.
- ¹² Y. A. Tobón, M. V. Cozzarín, W. G. Wang, M. F. Ge, C. O. Della Védova, R. M. Romano, *Vibrational and Valence Photoelectron spectroscopies, matrix photochemistry, and conformational studies of ClC(O)SSCl*, J. Phys. Chem. A, 2011, 115, p. 10203-10210.
-

Capítulo 1

Técnicas experimentales



Dibujo: Irupé Llerena Cozzarín ("Luz")

Capítulo 1: Técnicas experimentales

Tabla de contenido

1.1. Introducción	11
1.2. Técnicas de vacío	11
1.3. Espectroscopia FTIR	14
1.4. Espectroscopia Raman.....	15
1.5. Cromatografía Gaseosa acoplada a Espectrometría de Masas (CG-MS).....	16
1.6. Espectroscopia UV-visible	16
1.7. Espectroscopia RMN, ^1H , ^{13}C	17
1.8. Espectroscopia FTIR de especies químicas aisladas en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas.....	17
1.8.1. Equipo de matrices 1	17
1.8.2. Equipo de matrices 2	18
1.8.3. Fotoquímica en matrices de gases inertes	21
1.9. Espectroscopia Foelectrónica	21
1.10. Química computacional.....	21
1.11. Referencias	22

1.1. Introducción

En el presente capítulo se describen los métodos empleados, el equipamiento y las condiciones experimentales, tanto para la síntesis química como para la caracterización y estudios de los compuestos obtenidos a lo largo de este trabajo de Tesis. Se incluye también una breve explicación sobre los métodos teóricos que fueron utilizados como complemento del trabajo experimental.

La mayoría de los equipos utilizados durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral pertenecen al Centro de Química Inorgánica “Dr. Pedro J. Aymonino” (CEQUINOR), de la Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Los experimentos presentados en el Capítulo 3 fueron realizados en el Laboratorio del Prof. Helge Willner en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Wuppertal, cuyas mediciones fueron llevadas a cabo por el Dr. Carlos O. Della Védova. Los espectros fotoelectrónicos de las sustancias ClC(O)SSCl y FC(O)SSCl , expuestos en el Capítulo 5, fueron medidos por los Dres. Rosana M. Romano y Carlos O. Della Védova, en el Laboratorio del Prof. Mao-Fa Ge en el Instituto de Química de la Academia China de Ciencias, ICCAS, Beijing.

1.2. Técnicas de vacío

Gran parte de las sustancias sintetizadas en este trabajo, como así también algunos de los reactivos de partida, son volátiles, inestables al aire y la humedad del ambiente. También presentan olor desagradable y penetrante. Por lo tanto, para su síntesis y manipulación fue necesario utilizar técnicas de vacío.

La utilización de una línea de vacío permite desarrollar métodos muy seguros y prácticos para trabajar. No sólo por el cuidado de las especies químicas en cuestión, sino por la seguridad de toda aquella persona que esté trabajando en el laboratorio. Se pueden evitar, de manera muy sencilla, posibles intoxicaciones, emanación de olores desagradables y la exposición innecesaria a sustancias perjudiciales. Por otra parte, es importante remarcar que, al sintetizar un nuevo compuesto, es necesario extremar cuidados experimentales, ya que se desconocen por completo sus propiedades químicas y físicas, así como sus posibles efectos tóxicos.

Algunas de las aplicaciones de una línea de vacío son:

- purificar sustancias químicas por el método de destilación trampa-a-trampa o por sublimación
 - secar sustancias sólidas
 - evacuar impurezas volátiles
-

- preparar mezclas gaseosas
- preparar mezclas para llevar a cabo reacciones químicas en atmósfera controlada
- determinar propiedades fisicoquímicas
- envasar sustancias para mantenerlas al resguardo de las condiciones ambientales

La línea de vacío puede ser de vidrio (Pyrex) u otro material (por ejemplo cuarzo o metal, dependiendo de su uso) y se conecta a una bomba mecánica, con la cual se hace vacío en la misma. En la Figura 1.1 se muestra un esquema básico de la línea de vacío que se ha utilizado en el este trabajo de Tesis. También se puede acoplar al sistema descrito una bomba difusora, para mejorar el vacío que realiza la bomba mecánica. El pasaje de sustancias en la línea y el control del vacío realizado se regulan a través de llaves Young® (Figura 1.2). Las lecturas de presión se hacen con diferentes manómetros, dependiendo de la escala de medida requerida y las características de los compuestos químicos a medir.¹ En la Figura 1.3 se muestran distintas trampas y balones diseñados para ser acoplados a una línea de vacío, mediante conexiones esmeriladas.

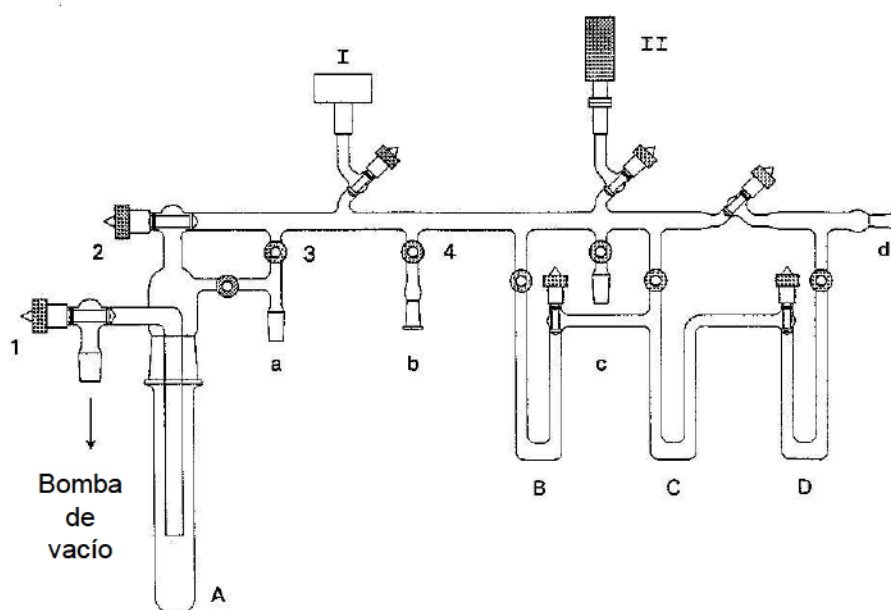


Figura 1.1. Esquema de una línea de vacío para la purificación y manipulación de sustancias volátiles.² A-Trampa de seguridad. B, C, D-Trampas para retener sustancias. a, b, c, d- conexiones esmeriladas de vidrio. I, II- manómetros. 1, 2, 3, 4-válvulas Young.

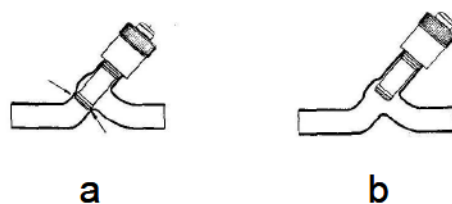


Figura 1.2. Esquema de una válvula Young®, utilizada para regular el flujo de sustancias en línea de vacío, trampas y otros accesorios. a: cerrada, b: abierta.

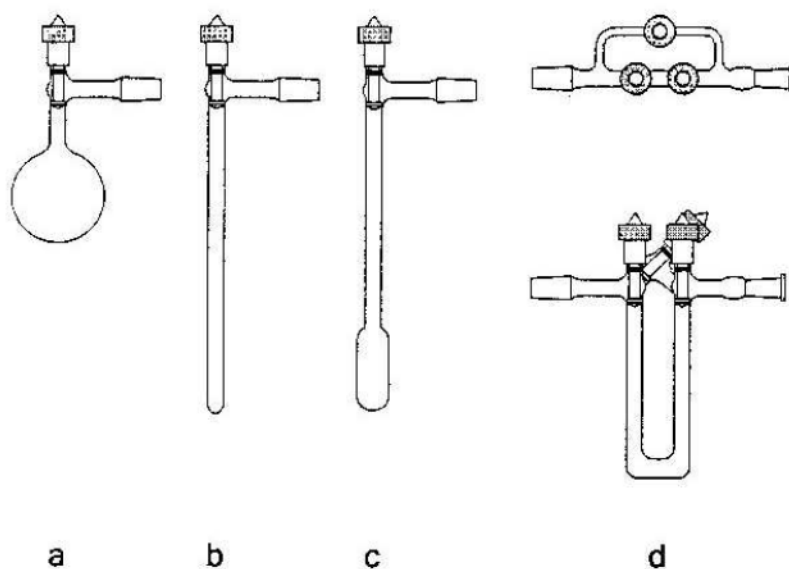


Figura 1.3. Distintas trampas utilizadas en línea de vacío. a, b, c- Recipientes de reacción o almacenamiento de sustancias. d- Trampa en forma de “U” usada para destilación en la línea de vacío, vista frontal y transversal.

Para operar con línea de vacío se requiere el uso de gases licuados como aire o nitrógeno líquido para obtener las bajas temperaturas requeridas y condensar las sustancias con las que se trabaja. Para este trabajo se utilizó N_2 líquido (p.e.: 77,4 K), que resulta ventajoso sobre el uso de aire líquido (p.e.: 90,2 K), no sólo por alcanzar una temperatura menor, sino porque el aire líquido es altamente inflamable en contacto con materiales orgánicos.

La temperatura de los baños fríos se varía preparando mezclas en distintas proporciones de nitrógeno líquido con un solvente orgánico, como etanol o acetona. La temperatura del baño disminuye a medida que aumenta la proporción del gas

licuado en la mezcla. Para el transporte, manipulación y almacenamiento de los mismos, se requiere de termos adaptados para tal fin. Los más apropiados son termos Dewar®, que permiten mantener la temperatura varias horas.

Uno de los accesorios que resultó fundamental para almacenar sustancias sensibles al aire o tóxicas, fue el dispositivo diseñado por Gombler y Willner,^{3,4} que permite cerrar y abrir ampollas de almacenamiento en la línea de vacío, sin exponer los compuestos químicos al aire. En la Figura 1.4 se muestra un esquema del mismo.

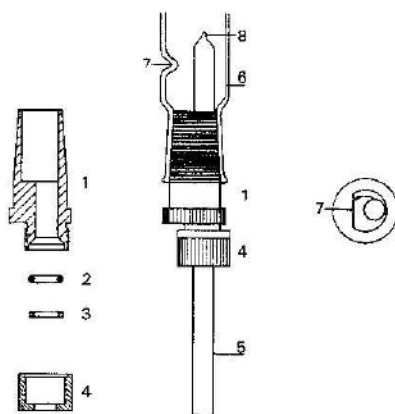


Figura 1.4. Dispositivo para el cierre y apertura de ampollas de almacenamiento en línea de vacío.⁴ 1- conexión esmerilada de acero inoxidable, 2- O-ring de goma, 3- O-ring metálico, 4- tapa a rosca, 5- tubo de vidrio (ampolla a llenar o abrir), 6- adaptador de vidrio, 7- pestaña interna para fracturar el tubo de vidrio, 8- extremo del tubo cerrado a la llama.

1.3. Espectroscopia FTIR

Los espectros FTIR de las sustancias estudiadas en los capítulos 2, 4 y 5, fueron medidos en dos equipos diferentes en el Centro de Química Inorgánica “Dr. Pedro J. Aymonino” (CEQUINOR). Para el seguimiento de reacciones y control de pureza en condiciones normales de laboratorio, se utilizó un equipo marca Bruker, modelo Equinox 55. Los espectros se tomaron y analizaron con el programa OPUS.

Para el seguimiento de las reacciones fotoquímicas en matriz de Ar (sección 1.7) y para mejorar la calidad de los espectros de las sustancias ya sintetizadas y purificadas, se contó con un equipo marca Thermo-Nicolet, modelo Nexus, equipado con dos detectores, uno criogénico MCTB (Mercurio Cadmio Teluro tipo B) para el rango de medida entre 4000 y 400 cm^{-1} y un detector DTGS (Sulfato de Triglicina Deuterada) para medidas en la zona de 600 a 100 cm^{-1} . Este último espectrómetro ofrece la posibilidad de tomar espectros con resolución de hasta 0,125 cm^{-1} , lo que

mejora notablemente la medida y permite además compensar las condiciones ambientales (principalmente, absorciones correspondientes a CO₂ y H₂O). Este equipo trabaja con el programa OMNIC, con el cual se registran y analizan los espectros.

Para la medida de los espectros FTIR de gases se empleó la línea de vacío y celdas especiales, como se muestra en la Figura 1.5, con ventanas de silicio. Para muestras líquidas, se emplearon portamuestras de metal con ventanas de KBr, CsI o polietileno. Para muestras sólidas, se realizó la preparación de pastillas (mezcla diluida de sustancia y KBr, CsI o polietileno).

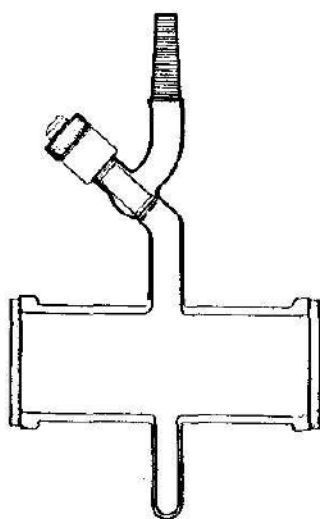


Figura 1.5. Celda para medir espectros IR y UV-visible de gases. El material de las ventanas depende del uso que se le desee dar. Presenta un dedo frío para condensar, esmeril de vidrio para acoplar a la línea de vacío y válvula Young para regular la apertura.

1.4. Espectroscopia Raman

Las medidas Raman también fueron realizadas en dos equipos, ambos pertenecientes a CEQUINOR. Los espectros FTRaman fueron medidos con un espectrofotómetro Bruker IFS 66, equipado con un accesorio Raman modelo FRA 106, a temperatura ambiente, en la región de 3500 a 100 cm⁻¹. En este caso, se midieron sólo muestras líquidas y para ello se utilizaron tubos de vidrio delgado, en vacío, sellados a la llama. Para la excitación de la muestra se utilizó un láser Nd-YAG de 1064 nm, con una potencia de 15 mW.

El segundo equipo, también disponible en CEQUINOR, es un espectrómetro Raman Horiba Jobin Yvon T64000, que posee un triple monocromador (que permite elegir las configuraciones doble sustractivo y triple aditivo). Utiliza un detector CCD

(Charge Couple Device) criogénico, que alcanza la temperatura de $-134\text{ }^{\circ}\text{C}$ con nitrógeno líquido. Para la excitación de la muestra se cuenta con dos láseres multilíneas de alta potencia de Ar y Kr. Para los espectros de los compuestos medidos en este trabajo se emplearon las líneas de luz 514,5 y 457,9 nm del láser de Ar. El equipo cuenta, además, con un microscopio confocal donde se coloca el portamuestras. Los espectros se registran y analizan con el programa LabSpec 5, mediante el cual se controlan, además, todos los parámetros del equipo.

1.5. Cromatografía Gaseosa acoplada a Espectrometría de Masas (CG-MS)

La cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas, CG-MS, resultó de mucha utilidad para el seguimiento de reacciones químicas, control de identidad y pureza de las sustancias estudiadas, además del análisis de las impurezas que se generaron por rutas de síntesis paralelas a la de la sustancia buscada.

Para esto se utilizó un equipo Shimadzu QP-2010, perteneciente a CEQUINOR, que utiliza He gaseoso como fase móvil, con una columna 19091J-433 HP-5 de 30 m de longitud, 0,25 mm de diámetro interno y relleno de 0,25 μm , con ionización por impacto electrónico. Los detalles experimentales de cada muestra medida se presentan en el Anexo.

1.6. Espectroscopia UV-visible

Los espectros UV-visible se midieron en solución, usando solventes con diferentes polaridades, con un espectrofotómetro Hewlett-Packard modelo HP 8452A, en la región de 200 a 800 nm. Este equipo también pertenece a CEQUINOR.

Si bien en este trabajo no se pudieron medir espectros en fase gaseosa, se cuenta con una celda, como la que se presenta en la Figura 1.2, con ventana de cuarzo, preparada para acoplar a la línea de vacío y medir espectros UV-visible en fase gaseosa. También se pueden realizar experiencias fotoquímicas y seguimientos de reacciones a temperatura y presión ambiente.

Además, se cuenta con una celda en cruz, con cuatro ventanas, dos de silicio y dos de cuarzo, que puede utilizarse tanto para espectroscopia FTIR como UV-visible.

1.7. Espectroscopia RMN, ^1H , ^{13}C

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protones y carbono 13 presentados en el Capítulo 2, se midieron en el Laboratorio LaSelSiC, La Plata. Las medidas se realizaron en un equipo Bruker modelo AC 250 a 250,13 y 62,98 MHz, empleando tetrametilsilano (TMS) como estándar interno ($\delta = 0$ ppm).

1.8. Espectroscopia FTIR de especies químicas aisladas en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas

La técnica de aislamiento en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas es muy útil y versátil para el estudio de compuestos moleculares. En términos sencillos, consiste en la captura de una especie química dentro de un entorno rígido generado por un gran exceso de un gas inerte solidificado a muy bajas temperaturas. Se utilizan altas diluciones de los compuestos a estudiar en el gas de matriz (del orden de 1:200, 1:500, 1:1000, dependiendo del análisis que se desee realizar), de manera que los sitios de matriz llegan a alojar entre una y dos moléculas de las especies a estudiar. Se pueden encontrar descripciones detalladas de la técnica y sus aplicaciones en las Tesis Doctorales de la Dra. Yeny Tobón Correa y la Dra. Lorena Picone,^{5,6} por lo que aquí se presentará muy brevemente.

La formación de matrices se realiza en cámaras especiales en alto vacío, entre 10^{-6} y 10^{-7} torr. Para los estudios realizados en este trabajo de Tesis, se utilizó Ar como gas de matriz, a una temperatura de 16 K y se empleó la espectroscopia FTIR para el seguimiento.

1.8.1. Equipo de matrices 1

Uno de los equipos utilizados en este trabajo, perteneciente a CEQUINOR (Figuras 1.6 y 1.7), utiliza como procedimiento para la formación de las matrices la técnica de depósitos por pulsos.⁷ Esta técnica posee la ventaja de generar espectros de muy buena calidad, ya que se depositan pequeños volúmenes (pulsos) y en tiempos muy cortos.

En contrapartida, se debe preparar la mezcla gaseosa con anticipación, por lo que se requiere cierta estabilidad térmica de las especies a depositar y una presión de vapor mínima de aproximadamente 0,1 torr a temperatura ambiente, para que durante el pulso se pueda depositar una cantidad adecuada de muestra.

La ventana fría de este equipo, donde se deposita la matriz, es de CsI y se cambia de posición para obtener el espectro FTIR por transmitancia, como se muestra en el esquema de la Figura 1.8. Con este equipo de matrices, se utilizó el espectrómetro Thermo Nicolet, descrito en la sección 1.2.

1.8.2. Equipo de matrices 2

El segundo equipo de aislamiento en matrices a temperaturas criogénicas, que se utilizó para este trabajo, pertenece al grupo de investigación del Prof. Helge Willner del Departamento de Química Inorgánica de la Bergische Universität en Wuppertal (Figura 1.9). En este equipo, la entrada a la matriz se realiza mediante un sistema de depósito continuo ("slow spray-on technique"). Se deposita la matriz sobre una aleación de rodio-cobre, a través de un flujo continuo muy pequeño (entre 1-10 mmol/h), controlado por una válvula aguja (Figura 1.10).

Este sistema presenta la ventaja de permitir depositar sustancias con poca presión de vapor (sólidos o líquidos poco volátiles) o que son inestables térmicamente.

La desventaja del método resulta en la obtención de espectros de menor calidad que en el sistema de depósito por pulsos. Además, los tiempos de depósito son más largos, aumentando la aparición de impurezas en las matrices (principalmente, agua que desorbe de las paredes del sistema) y generando bandas más anchas.

En este caso, el equipo cuenta con un espectrómetro FTIR marca Bruker modelo IFS 66v/S, con un separador de haz de KBr/Ge y un detector MCT, que permite medir los espectros de matriz por reflectancia en vacío. El rango de medida usado fue de 4000 a 350 cm^{-1} . En el trabajo de Tesis Doctoral presentado por el Dr. Jovanny A. Gomez Castaño se encuentra una descripción completa del equipo y sus numerosas ventajas.⁸

Figura 1.6.
Fotografía del equipo de matrices perteneciente a CEQUINOR. Vista del sistema durante la toma de un espectro FTIR.





Figura 1.7. Fotografía del equipo de matrices perteneciente a CEQUINOR. Vista frontal.

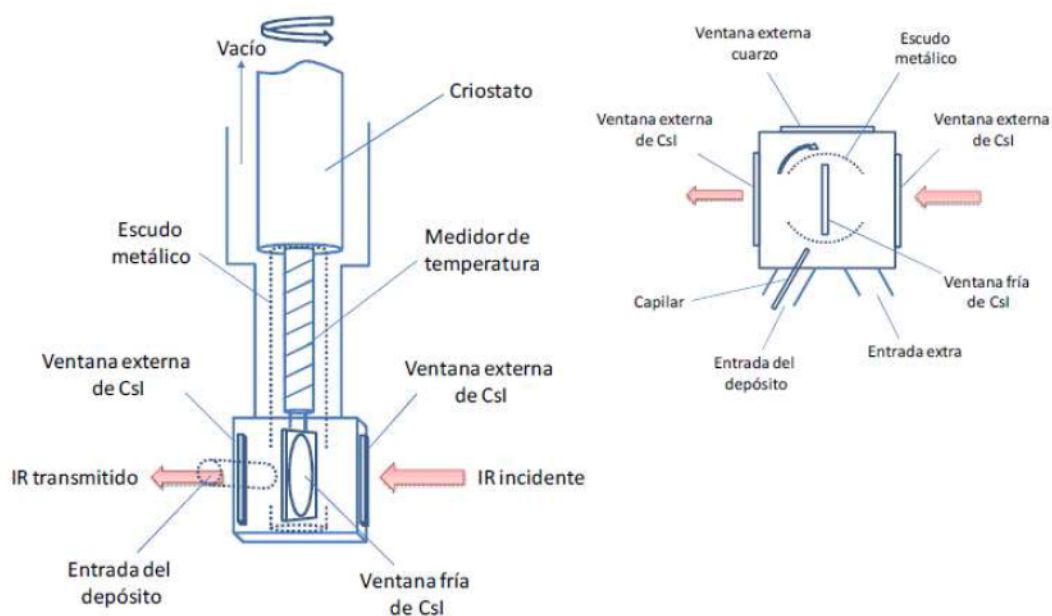


Figura 1.8. Esquema experimental del equipo de matrices ubicado en CEQUINOR. Vista frontal (derecha) y vista superior de un corte transversal (izquierda).⁸



Figura 1.9. Fotografía del equipo de matrices perteneciente a la Universidad de Wuppertal, Alemania.⁸

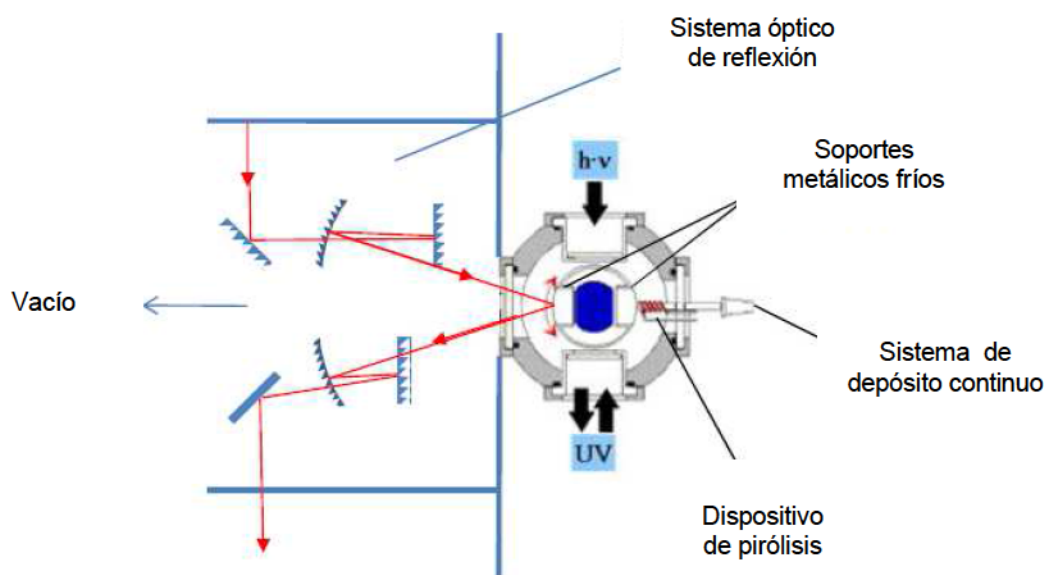


Figura 1.10. Esquema experimental del sistema de medida de los espectros FTIR por reflectancia y ubicación de la cámara del equipo de matrices (Universidad de Wuppertal).⁸

1.8.3. Fotoquímica en matrices de gases inertes

Con los dos equipos de matrices mencionados en las secciones precedentes, se realizaron experiencias de fotólisis sobre las matrices formadas a bajas temperaturas. Con el equipo de CEQUINOR, se utilizó una lámpara de arco de alta presión de Hg-Xe, marca Spectra-Physics, operando a 800 W. En el equipo de la Universidad de Wuppertal, se utilizó una lámpara de Hg de alta presión (TQ 150, Heraeus) a 700 W. En ambos casos, se colocó un filtro de agua entre la lámpara y la matriz, con el objeto de evitar el calentamiento de la matriz por la llegada de radiación infrarroja.

1.9. Espectroscopia Fotoelectrónica

Los espectros fotoelectrónicos para los compuestos ClC(O)SSCl y FC(O)SSCl, presentados en el capítulo 5, fueron tomados en el Instituto de Química de la Academia China de Ciencias, ICCAS, Beijing, a cargo del Prof. Maofa Ge. Allí se cuenta con un equipo de doble cámara UPS-II y una fuente de radiación de helio de 21,2 eV de energía (HeI). Dicho equipo fue construido especialmente para detectar especies inestables y permite medir con una resolución de aproximadamente 30 meV, como ha sido indicada en la banda fotoelectrónica del Ar⁺ (²P_{3/2}).^{9,10}

Las energías de ionización verticales fueron calibradas con iodometano. Los espectros de masas de los iones fueron detectados con un analizador de masas de tiempo de vuelo (TOF), incorporado directamente en el lugar de la fotoionización.

1.10. Química computacional

Se realizaron cálculos computacionales con el programa Gaussian03¹¹ bajo Windows y bajo Linux.

Se recurrió a modelos teóricos para tener una herramienta adicional al momento de trabajar con compuestos nuevos. En ese sentido, se hallaron las curvas de energía potencial, en la búsqueda de las conformaciones más estables. Se optimizaron los mínimos que allí se encontraron y se calcularon frecuencias normales de vibración, tanto para simular los espectros teóricos, como para verificar que no se registren frecuencias imaginarias y poder calcular las correcciones termodinámicas para los cálculos de energía.

En el caso particular de complejos de van der Waals, la energía de interacción (ΔE) fue calculada teniendo en cuenta la corrección del error por superposición de bases (BSSE) usando el método “counterpoise correction” (CP), desarrollado por Boys y Bernardi,¹² y la corrección por cambios en la geometría (GEOM) que sufren las subunidades monoméricas cuando forman el complejo AB. Las ecuaciones 1.1, 1.2 y 1.3 muestran cómo se relacionan entre sí estas correcciones.

$$\Delta E = \Delta E^{CP} + GEOM \quad (1.1)$$

$$\Delta E^{CP} = E_{AB}^{AB}(AB) - E_{AB}^{AB}(A) - E_{AB}^{AB}(B) \quad (1.2)$$

$$GEOM = E_{AB}^A(AB) - E_A^A(A) + E_{AB}^B(AB) - E_B^B(B) \quad (1.3)$$

Donde $E(AB)$, $E(A)$ y $E(B)$ corresponde a la energía del complejo y de los monómeros A y B, respectivamente. Los superíndices representan las funciones base empleadas y los subíndices representan la geometría considerada para el cálculo.

También se realizó el análisis de la población de los Orbitales Naturales de Enlace (Natural Bond Orbital o NBO).^{13,14} Este análisis fue de mucha utilidad para explicar las geometrías de los complejos de van der Waals propuestos, por medio de un modelo de transferencia de carga (donor-aceptor)¹⁵

Además, para los compuestos $FC(O)SSCl$ y $ClC(O)SSCl$, sobre los que se estudió su espectro fotoelectrónico, se utilizó el método “Outer Valence Green’s Function” (OVGF) para calcular los valores teóricos de las energías de ionización y compararlos con los valores experimentales obtenidos.

1.11. Referencias

¹ P. H. Plesch, *High vacuum techniques for chemical syntheses and measurements*, 1989, Cambridge University Press.

² H. Willner, *Vakuumtechniken in der präparativen Chemie*, 2004, Wuppertal.

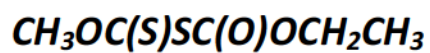
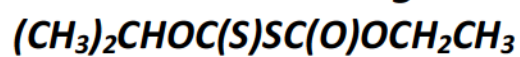
³ W. Gombler, H. Willner, *Internat. Lab.*, 1984, 14, p. 84.

⁴ W. Gombler, H. Willner, *A method for opening and resealing glass ampoules several times under sustained vacuum*, *J. Phys. E.: Sci. Instrum.*, 1987, 20, p. 1286.

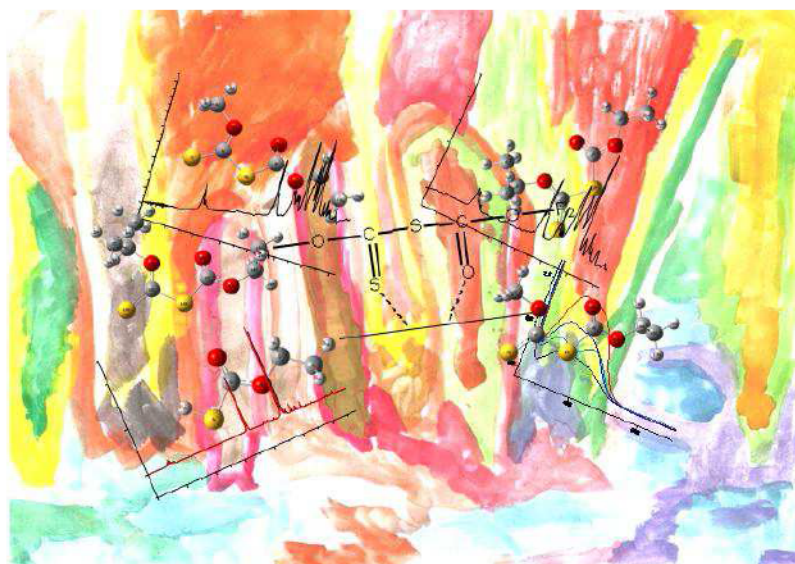
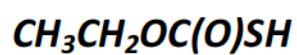
-
- ⁵ Y. A. Tobón Correa, *Estudio vibracional, conformacional y teórico de moléculas sulfenilcarbonílicas, sulfeniltiocarbonílicas y relacionada*, Tesis Doctoral, Fac. Cs. Exactas, UNLP, 2008.
- ⁶ A. L. Picone, *Formación y estudio de complejos moleculares de van der Waals*, Tesis Doctoral, Fac. Cs. Exactas, UNLP, 2008.
- ⁷ R. N. Perutz, J. J. Turner, *Pulse matrix isolation. A comparative study*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1973, 69, p. 452-461.
- ⁸ J. A. Gomez Castaño, *Preparación y estudio de nuevas especies moleculares pequeñas conteniendo selenio*, Tesis Doctoral, Fac. Cs. Exactas, UNLP, 2009.
- ⁹ L. Yao, M. Ge, W. Wang, X. Zeng, Z. Sun, D. Wang, *Gas-phase generation and electronic structure investigation of chlorosulfanyl thiocyanate*, *CISSCN*, Inorg. Chem., 2006, 45, p. 5971-5975.
- ¹⁰ L. Du, L. Yao, X. Zeng, M. Ge, D. Wang, *HeI photoelectron spectroscopy and theoretical study of trichloromethanesulfonyl acetate, $\text{CCl}_3\text{SOC}(\text{O})\text{CH}_3$, and trichloromethanesulfonyl trifluoroacetate, $\text{CCl}_3\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$* , J. Phys. Chem. A, 2007, 111, p. 4944-4949.
- ¹¹ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- ¹² S. F. Boys, F. Bernardi, *The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors*, Mol. Phys., 1970, 19, p. 553-556.
- ¹³ F. Weinhold, C. R. Landis, *Natural bond orbitals and extensions of localized bondings concepts*, Chem. Edu. Res. Pract. Eur., 2001, 2, p. 91-104.
- ¹⁴ J. P. Foster, F. Weinhold, *Natural hybrids orbital*, J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, p. 7211-7218.
- ¹⁵ A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *Natural population analysis*, J. Chem. Phys., 1985, 83, p. 735-746.
-

Capítulo 2

Etanoatos de xantógenos:



Tiocarbonato ácido de O-etilo:



Dibujo: Irupé Llerena Cozzarín

Capítulo 2
Tabla de contenido

2.1. Introducción	29
2.1.1. Aplicaciones industriales	29
2.1.2. Aplicaciones biológicas	31
2.2. Etanoato de isopropil xantógeno $(CH_3)_2CHOC(S)SC(O)OCH_2CH_3$	33
2.2.1. Síntesis y purificación	33
2.2.2. Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (CG-MS)	34
2.2.3. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear, 1H y ^{13}C RMN	38
2.2.4. Cálculos computacionales	40
2.2.5. Espectroscopia FTIR	48
2.2.6. Espectroscopia Raman	54
2.2.7. Espectroscopia en matrices de gases inertes	54
2.2.8. Fotoquímica en matrices de gases inertes	56
2.2.9. Espectroscopia UV-visible	56
2.2.10. Interacción con distintos solventes	61
2.3. Etanoato de metilxantógeno $CH_3OC(S)SC(O)OCH_2CH_3$	63
2.3.1. Síntesis y purificación	63
2.3.2. Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (CG-MS)	64
2.3.3. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear, RMN 1H y ^{13}C	67
2.3.4. Cálculos computacionales	68
2.3.5. Espectroscopia FTIR	72

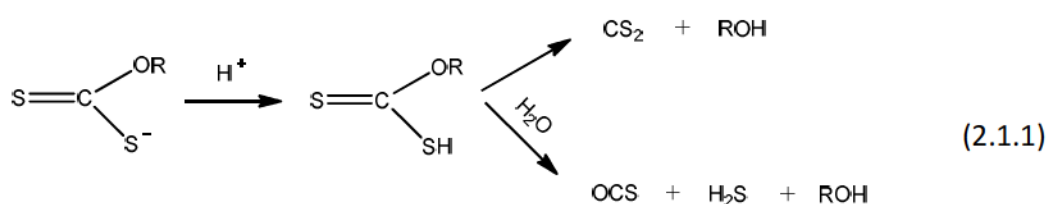
2.3.6. Espectroscopia Raman.....	78
2.3.7. Espectroscopia FTIR en matrices de gases inertes.....	80
2.3.8. Fotoquímica en matrices de gases inertes.....	80
2.3.9. Espectroscopia UV-visible.....	85
2.3.10. Interacciones con distintos solventes	87
2.4. Tiocarbonato ácido de O-etilo $CH_3CH_2OC(O)SH$	91
2.4.1. Identificación mediante CG-MS.....	91
2.4.2. Cálculos computacionales	93
2.4.3. Estudio vibracional experimental.....	95
2.5. Conclusiones	97
2.6. Referencias	98

2.1. Introducción

2.1.1. Aplicaciones industriales

Los formiatos de xantógenos son compuestos del tipo ROC(S)SC(O)OR' , donde R y R' son diferentes grupos alquilo o arilo. Han sido ampliamente utilizados en minería y metalurgia como colectores para los procesos de flotación.^{1,2} Se han empleado especialmente en el tratamiento de sulfuros metálicos, particularmente de Cu(II) y Zn(II), desde 1927.^{3,4} Los más conocidos, como el etanoato de etilxantógeno o el etanoato de amilxantógeno, son comerciales y se producen de manera industrial.

Además de su importante capacidad colectora, los formiatos de xantógenos poseen la ventaja de ser estables en medio ácido, a diferencia de lo que ocurre con sus sales análogas, los xantatos,^{5,6} que descomponen fácilmente en soluciones ácidas, como se muestra en las ecuaciones 2.1.1. Esto resulta sumamente desfavorable, ya que se debe trabajar a pH superior a 10. Por este motivo, los formiatos de xantógenos resultan ser, desde el punto de vista económico, los preferidos en la industria de minerales y metalurgia.



Se realizó una búsqueda bibliográfica sobre posibles estudios conformacionales y vibracionales de los formiatos de xantógenos y, a pesar de ser ampliamente conocidos, se han encontrado pocos resultados en este sentido. Se destacan en este aspecto los trabajos realizados por Ackerman y colaboradores,⁷ donde se han caracterizado sus propiedades químicas según se modifican los grupos R y R', orientado, principalmente, hacia la optimización de sus funciones en el proceso de flotación.

En cuanto a la relación de los sustituyentes con la capacidad colectora, se ha encontrado para los xantatos que el principal efecto del grupo alquilo en la flotación es el de aumentar la insolubilidad e hidrofobia de las especies adsorbidas. En cambio, un formiato de xantógeno ataca probablemente a un sulfuro metálico por quelación (Figura 2.1.1). Ackerman describe este concepto a partir de la teoría de Pearson, según la cual un ácido duro se une a una base dura y un ácido blando se une a una base blanda. Dado que los sulfuros minerales se pueden considerar como ácidos, los sulfuros de cobre (calcocita, Cu_2S y covelita, CuS) se consideran ácidos más blandos

que la pirita (FeS_2). Se ha demostrado que los sulfuros de Cu flotan mejor que la pirita con el etanoato de isopropilxantógeno $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$.¹

Los dos heteroátomos en el complejo quelato son el oxígeno y el azufre, donde el átomo de S es la base blanda y el de O la base dura. Entonces, el efecto más importante de los sustituyentes consiste en alterar la densidad electrónica de estos átomos. Si se incrementa la densidad electrónica del azufre, la flotación de los sulfuros de Cu aumenta con poca recuperación de pirita, mientras que si se incrementa la densidad electrónica sobre el oxígeno, aumenta la recuperación de todos los minerales tratados, incluyendo a la pirita. Ya que ninguno de los sustituyentes es inmediatamente adyacente al centro reactivo, no son relevantes los efectos estéricos, aunque sí lo serían al considerar variaciones en la solubilidad de los formiatos de xantógenos.

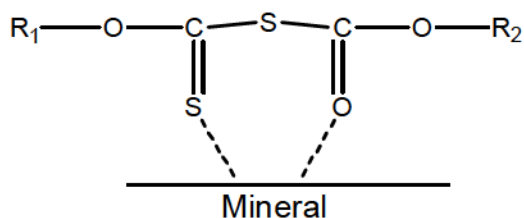


Figura 2.1.1. Esquema de ataque de un formiato de xantógeno a la superficie de un mineral (Referencia 1).

Por otro lado, los xantógenos se han estudiado como agentes limpiadores para el tratamiento de aguas residuales de distintos procesos industriales,^{8,9} utilizando el mismo principio. El tratamiento de los efluentes acuosos u oleosos es uno de los problemas ambientales más serios que enfrentan la industria de los minerales y metalurgia. La flotación es una tecnología en desarrollo para el tratamiento de aguas residuales y, cuando sea posible, reciclar aguas de proceso y materiales. Tanto los xantatos como los formiatos de xantógenos permitirían, de esta forma, eliminar metales pesados perjudiciales para la salud de aguas contaminadas. De nuevo, se observa que la estabilidad de los formiatos de xantógenos en medios de pH ácido, refuerza su utilidad en comparación con los xantatos. Ya que los productos de descomposición son ROH y CS_2 , se ha encontrado que los mismos resultan de alta toxicidad para seres vivos acuáticos.¹⁰ Dado que los xantatos son hidrolizados por el ácido estomacal, el envenenamiento es causado mayormente por los productos de descomposición, según se ha observado en distintas especies. Por otra parte, es por este motivo que los xantatos han sido usados como pesticidas, por la liberación gradual de sulfuro de carbono.^{11,12} Estudios recientes muestran, además, moderada toxicidad de los productos de oxidación que resultan del ataque de agentes oxidantes sobre los xantatos, por lo que la química ambiental de estos reactivos se torna más

compleja de lo que se había considerado con anterioridad.¹³ Estas son las razones por las cuales, según se ha investigado en la bibliografía, se ha ido reemplazando a los xantatos por los xantógenos y formiatos de xantógenos en muchos procesos industriales.

También, entre otros usos relevantes para mencionar, estos compuestos son conocidos como aceleradores de vulcanización en la industria del caucho,^{14,15} aceites lubricantes y direccionadores en la síntesis de polímeros y nanopartículas.^{16, 17}

2.1.2 Aplicaciones biológicas

En lo que respecta a las aplicaciones de xantatos y xantógenos en el campo de las ciencias biológicas, principalmente en medicina, son muy numerosas y abarcan distintas áreas. Por ejemplo, se han ensayado distintos complejos de xantatos con tecnecio para ser usados como materiales de contraste en imágenes diagnósticas.^{18,19,20,21} El ^{99m}Tc ha sido el isótopo de elección para el desarrollo de nuevos radiofármacos, debido a su corto tiempo de vida media, óptima energía γ , bajo costo y química de coordinación diversa. Se ha encontrado que los complejos de $(^{99m}\text{Tc}\equiv\text{N})^{+2}$ con ligandos xantatos presentan una biodistribución fuertemente ligada a la naturaleza del grupo R enlazado al $-\text{OCS}_2$. Por ello, se los considera buenos marcadores para la formación de imágenes.

También se han reportado datos que describen sus potenciales aplicaciones como antioxidantes,^{22,23} antibióticos y antivirales^{24,25} y se dispone de mucha información sobre su funcionalidad en compuestos antitumorales.^{26,27,28}

Es por este motivo que, al encontrarse estos formiatos de xantógenos en el camino hacia la ruta de síntesis del ClC(O)SSCl y el FC(O)SSCl (ambos compuestos que se verán en los capítulos 4 y 5), se decidió estudiarlos. Porque contienen los grupos $-\text{C(S)S}-$ y $-\text{C(O)O}-$, motivo de estudio de esta Tesis, porque no existe en la bibliografía un trabajo profundo sobre sus propiedades conformacionales y espectroscópicas y porque sus múltiples usos entusiasman a realizar un estudio básico que contribuya a optimizar la explotación de actuales y potenciales aplicaciones.

En este capítulo se presenta la síntesis y caracterización de dos formiatos de xantógenos, los compuestos $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{OC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$.

Se presenta además el estudio del compuesto $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)SH}$,²⁹ un derivado de los anteriormente mencionados, mediante espectroscopia IR en matrices de gases inertes, espectrometría de masas y cálculos teóricos.

Además de lo presentado en este trabajo de Tesis sobre estas dos sustancias, se propone la realización de ensayos de viabilidad, citotoxicidad y genotoxicidad sobre una línea celular CHO,³⁰ luego de la exposición a los mismos. El recuento de células

viables se realizará utilizando el colorante azul de tripán. El ensayo se basa en la pérdida de la integridad de la membrana que se mide, en este caso, por el ingreso del colorante al que la célula normalmente es impermeable.

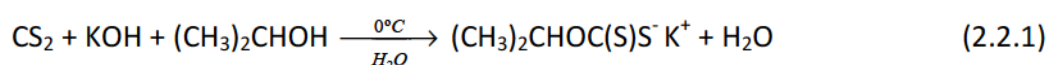
La evaluación de genotoxicidad se estudiará por medida del índice mitótico (IM),^{31,32} ensayos “Cometa” usando la electroforesis en gel de células individuales (SCGE) y ensayos de micronúcleos (MN).³³ En particular, el ensayo “Cometa” constituye un método simple para detectar de manera directa lesiones primarias en el ADN a nivel de las células individuales,³⁴ y es muy útil para la evaluación del daño producido por exposición a agroquímicos, biopesticidas, productos industriales y farmacéuticos.

Estas tareas se están realizando en el marco del trabajo de Tesis Doctoral de la Lic. Luciana Juncal, en colaboración con el grupo de la Dra. Analía Seoane, en el Instituto de Genética Veterinaria “Ing. Fernando N. Dulout” (IGEVET), Facultad de Ciencias Veterinarias, UNLP.

2.2. Etanoato de isopropil xantógeno $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$

2.2.1. Síntesis y purificación

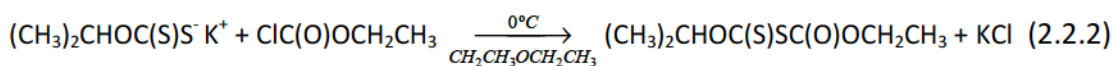
El etanoato de isopropilxantógeno, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, se sintetizó a partir de reactivos simples y de bajo costo.^{35,36} La síntesis se llevó a cabo en dos etapas. Primero se obtuvo el isopropilxantato de potasio, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SK}$, por la reacción esquematizada en la ecuación 2.2.1.



Para ello, se disolvieron lentamente y con agitación constante 0,1 moles de KOH en 0,8 moles de isopropanol (que cumple la doble función de reactivo y solvente), y la mínima cantidad de agua necesaria para solubilizar todo el sólido. La solución se colocó en un baño de agua/hielo para alcanzar la temperatura de 0 °C. Se adicionaron, muy lentamente y con agitación constante, 0,1 moles de CS_2 . Se observó la formación de una masa amarilla clara, correspondiente al xantato. Luego, se extrajo el solvente en rotavapor y se purificó el producto por disolución en acetona y precipitación posterior con éter etílico.³⁷ Finalmente, el $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SK}$, se filtró y secó en vacío.

El $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SK}$ es un polvo de textura fina, color amarillo claro y de olor desagradable, que descompone con la temperatura y la humedad, dando como productos principales OCS, CS_2 y H_2S , como ocurre con otros xantatos. Por eso, debe conservarse a baja temperatura y a resguardo de la humedad.

En una segunda etapa de reacción, se obtuvo el etanoato de isopropilxantógeno, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, tratando el xantato con cloroformiato de etilo, $\text{ClC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, como se describe en la ecuación 2.2.2.



Se preparó una suspensión sobre 130 ml de éter etílico con 0,1 moles de $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SK}$, se llevó a 0 °C en baño de hielo y se agregaron lentamente 0,1 moles de $\text{ClC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$. La reacción se dejó en proceso, con agitación continua, durante 5 horas, permitiendo que alcanzara gradualmente la temperatura ambiente. Finalmente, se observó un sobrenadante amarillo y un precipitado blanco, correspondiente al KCl. Se separó el líquido por filtración y se eliminó el solvente en rotavapor.

El $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ obtenido se purificó por destilación fraccionada a presión reducida (~ 1 torr), obteniéndose dos fracciones mayoritarias. La primera destiló a 104°C y la segunda, a 120°C .

Se realizaron los controles de pureza y la identificación de las impurezas por FTIR y CG-MS. La caracterización permitió establecer que la primer fracción contenía una mezcla del compuesto buscado con el tiocarbonato ácido de o-etilo, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{SH}$, una impureza que puede producirse por dos vías: por hidrólisis del etanoato de isopropilxantógeno y por una segunda ruta de reacción. Esta fracción del destilado corresponde, posiblemente, a la composición de un azeótropo entre ambas sustancias. En la segunda fracción obtenida en la destilación se identificó al $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, con el que se continuó el proceso de purificación en la línea de vacío.

Se realizó una búsqueda bibliográfica sobre el ácido $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{SH}$ y, si bien es una sustancia conocida como producto de oxidación de xantatos, toda la información espectroscópica encontrada se refiere a sus sales de sodio y potasio, ya que el ácido no se ha podido aislar hasta el momento. Por lo tanto, en la sección 2.4 se presenta un estudio complementario, derivado del trabajo realizado en este capítulo, con nuevos resultados sobre esta sustancia.

Ya que las impurezas residuales resultaron menos volátiles que el etanoato de isopropilxantógeno, su proceso de purificación se completó evaporando las especies de mayor presión de vapor en línea de vacío. El formiato de xantógeno sintetizado es un líquido aceitoso, de alta densidad, color amarillo intenso y de olor desagradable.

2.2.2. Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (CG-MS)

La cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas fue la técnica utilizada para seguir los procesos de purificación de la muestra. También permitió identificar fehacientemente el $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ y las impurezas más importantes.

Para las medidas se prepararon soluciones del compuesto usando CCl_4 como solvente, con una concentración aproximada de 200 ppm. Los parámetros de medida, tanto para los cromatogramas como para los espectros de masas obtenidos, se listan en la Tabla I del Anexo I.

La Figura 2.2.1 muestra los cromatogramas realizados a las fracciones mayoritarias obtenidas en la destilación fraccionada a presión reducida. En el cromatograma A se pueden ver dos picos cromatográficos, uno de ellos a un tiempo de retención de $t_r = 5,5$ min y otro a $t_r = 8,5$ min. El primero, según se pudo analizar por su espectro de masas, corresponde a la impureza mayoritaria, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{SH}$, mientras que el segundo pico corresponde al $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$. En el cromatograma B, obtenido a partir de la segunda fracción de la destilación, sólo se observa el pico correspondiente al formiato de xantógeno.

Como se mencionó anteriormente, el primer pico cromatográfico, presente a $t_r = 5,5$ min, mostró un espectro de masas que permitió identificar a la sustancia $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{SH}$. Presenta un pico base de $m/z=29$, que coincide con el ión CH_3CH_2^+ y el pico correspondiente al ión molecular M^+ se observa en el valor de $m/z=106$. Para corroborar que los picos asignados a los iones M^+ fueran correctos, se midieron los espectros de masas utilizando dos potenciales de ionización (por impacto electrónico) diferentes, uno de 70 eV y otro de 30 eV. Dado que los espectros de masas obtenidos revelaron la misma información para los dos potenciales utilizados, se presentan aquí los espectros de masas obtenidos utilizando un potencial de ionización de 70 eV.

El espectro de masas correspondiente al $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ se presenta en la Figura 2.2.2, donde se observa el pico correspondiente al ión molecular M^+ a un valor de $m/z=208$ y el pico base se asigna al fragmento $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$, de $m/z=43$. Los fragmentos más abundantes se asignaron a CH_3CH_2^+ ($m/z=29$), OCS^+ ($m/z=60$), HCCO^+ ($m/z=41$) y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{SH}^+$ ($m/z=106$), siendo este último producto de un reordenamiento. En la Tabla 2.2.1 se listan los fragmentos más abundantes con sus asignaciones propuestas. Algunos de los reordenamientos propuestos se encuentran expuestos en el Anexo.

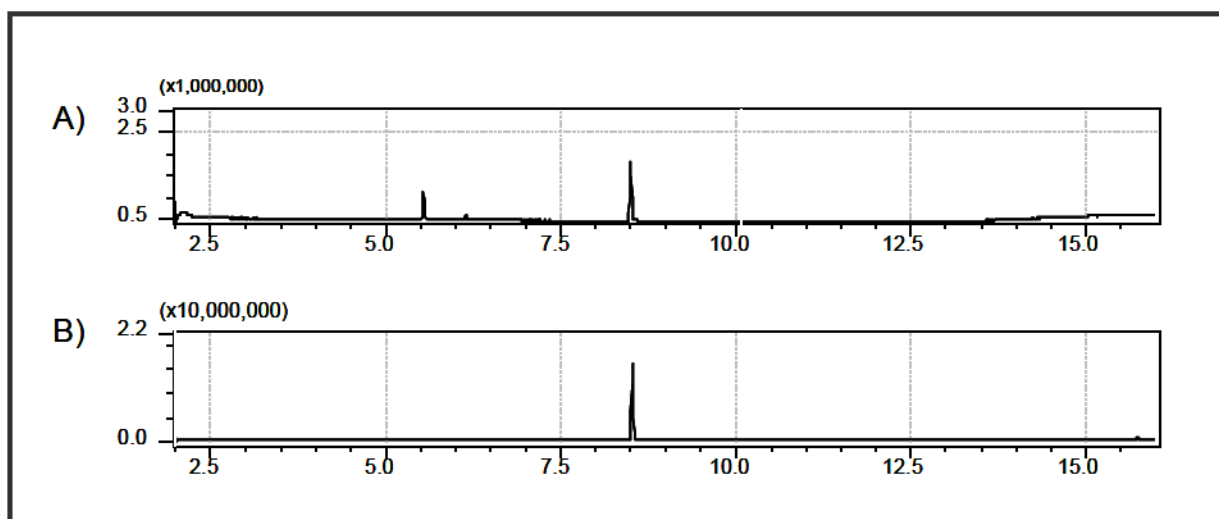


Figura 2.2.1. Cromatogramas obtenidos luego de la destilación fraccionada a presión reducida del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$. A) Extracto destilado a 104 °C. B) Extracto destilado a 120 °C.

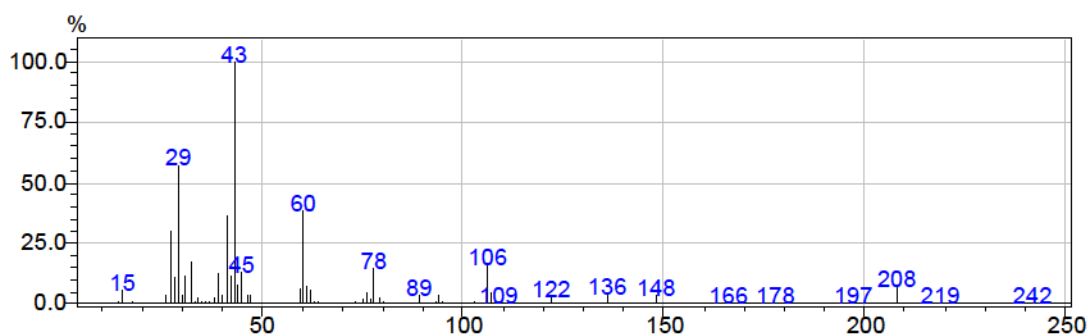


Figura 2.2.2. Espectro de masas del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$.

Tabla 2.2.1. Fragmentos del espectro de masas del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, medido a 70 eV. Intensidades relativas y asignaciones propuestas.

m/z	Intensidad relativa (%)	Asignación propuesta
15	2,1	$[\text{CH}_3]^+$
26	1,2	$[\text{C}_2\text{H}_2]^+$
27	19,0	$[\text{C}_2\text{H}_3]^+$
28	4,1	CO^+
29	39,4	$[\text{C}_2\text{H}_5]^+ / [\text{HCO}]^+$
30	1,6	$[\text{CH}_2\text{O}]^+$
31	3,4	$[\text{CH}_2\text{OH}]^+ *$
32	3,7	S^+
33	0,4	$\text{SH}^+ *$
34	1,4	$^{34}\text{S}^+ / [\text{H}_2\text{S}]^+ *$
38	0,7	$[\text{C}_3\text{H}_2]^+$
39	6,1	$[\text{C}_3\text{H}_3]^+$
40	1,5	$[\text{C}_3\text{H}_4]^+$
41	29,4	$[\text{C}_3\text{H}_5]^+ / [\text{HCCO}]^+$
42	6,2	$[\text{CH}_3\text{CHCH}_2]^+ / [\text{CH}_2\text{CO}]^+$
43	100,0	$[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]^+$

m/z	Intensidad relativa (%)	Asignación propuesta
44	5,1	OCO^+/CS^+
45	6,5	$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}]^+ / [\text{OCOH}]^+ * / [\text{CSH}^+] *$
46	1,7	$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]^+ * / [\text{CH}_2\text{S}^+] *$
47	2,2	$[\text{CH}_3\text{S}^+] *$
59	5,4	$[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]^+$
60	13,0	OCS^+
61	5,7	$[\text{OCSH}]^+ *$
62	4,5	$[\text{HOC SH}]^+ *$
64	0,7	$[\text{CH}_3\text{OSH}]^+ *$
73	0,6	$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)}]^+$
75	2,1	$[\text{CH}_2\text{OCSH}]^+ *$
76	2,5	$\text{SCS}^+ / [\text{SC(O)O}]^+$
77	1,9	$[\text{SCSH}]^+ * / [\text{SC(O)OH}]^+ *$
78	11,4	$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSH}]^+ * / [\text{HOC(O)SH}]^+ *$
79	1,8	
89	3,4	$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(S)}]^+ *$
93	1,1	$[\text{OC(S)SH}]^+ *$
94	4,2	$[\text{HOC(S)SH}]^+ *$
95	0,9	
103	1,4	$[(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)}]^+$
105	0,4	$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)S}]^+$
106	15,8	$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)SH}]^+ * / [(\text{SH})\text{CHSC(O)}]^+ *$
107	3,3	$[\text{CH}_2\text{OC(S)SH}]^+ *$
108	0,9	$[\text{CH}_3\text{OC(S)SH}]^+ *$
122	3,3	$[\text{C(S)SC(OH)O}]^+ * / [\text{OC(S)SCOH}]^+ *$
136	4,6	$[\text{C(S)SC(OH)OCH}_2]^+ * / [\text{OC(S)SC(O)O}]^+$
148	1,3	$[(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)OCH}_2\text{CH}_3]^+ *$
208	7,3	$[(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3]^+ (\text{M}^+)$

* Iones producidos por reordenamientos.

2.2.3. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear, ^1H y ^{13}C RMN

Se midieron los espectros de resonancia magnética nuclear del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, ^1H RMN y ^{13}C RMN, usando CDCl_3 como solvente.

El espectro RMN de protones que se muestra en la Figura 2.2.3 presenta cuatro señales. A campos más altos, se observa un triplete con un desplazamiento de 1,34 ppm, que integra para 3 hidrógenos. Esta señal se asignó a los hidrógenos del grupo CH_3 del etoxi ($\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$), con una constante de acoplamiento $J=7,3$ Hz. El doblete en 1,46 ppm, que integra para 6 hidrógenos, corresponde a la señal de los 6 hidrógenos equivalentes en el grupo isopropilo, $[(\text{CH}_3)_2\text{C}]$ y tiene una constante de acoplamiento $J=6,1$ Hz. Esta región del espectro se puede ver con mayor detalle en la Figura 2.2.4.

Finalmente, en la zona de mayor desprotección, se encuentran las otras dos señales. Un cuatriplete en 4,34 ppm, que integra para 2 hidrógenos y exhibe una constante $J=7,3$ Hz, correspondiente al grupo CH_2 del etoxi. Un multiplete en 5,76 ppm que integra para un solo hidrógeno, con constante de acoplamiento de $J=6,1$ Hz, correspondiente al hidrógeno del CH en el grupo isopropilo (Figura 2.2.5).

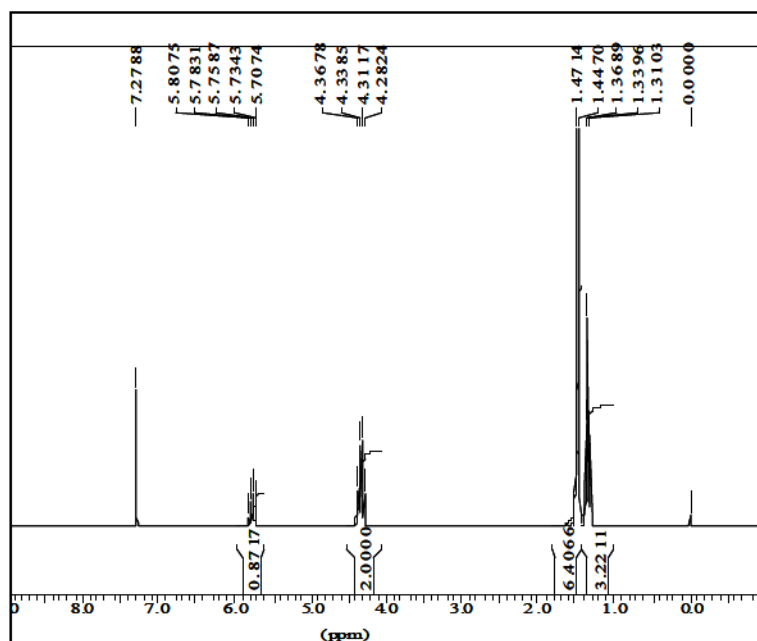


Figura 2.2.3. Espectro RMN de ^1H del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ en la zona de 0 a 9 ppm.

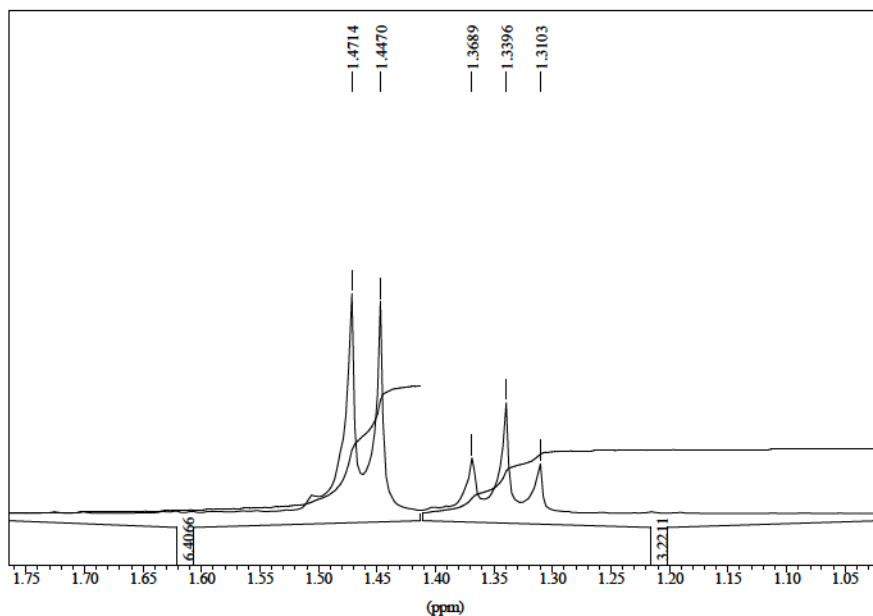


Figura 2.2.4. Espectro RMN de ^1H del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$ en la zona de 1 a 1,8 ppm.

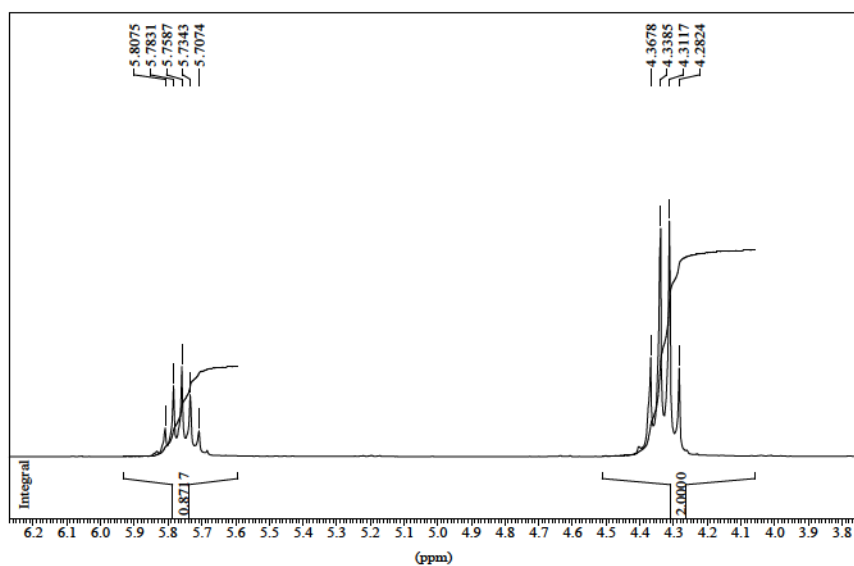


Figura 2.2.5. Espectro RMN de ^1H del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$ en la zona de 3,7 a 6,3 ppm.

En la Figura 2.2.6 se muestra el espectro RMN de ^{13}C para el etanoato de isopropilxantógeno. Se observan las 6 señales esperadas. A 15 y 21 ppm, se ven las señales correspondientes a los carbonos CH_3 , del grupo etoxi (OCH_2CH_3) e isopropoxi $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]$, respectivamente. A 65 ppm se encuentra a señal del carbono CH_2 y a 80 ppm, la del CHO del grupo isopropilo, muy cercana al triplete centrado en 77 ppm, que corresponde al solvente. Por último, en 163 y 203 ppm, están las señales de los carbonos más desprotegidos, $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}=\text{S}$, respectivamente.

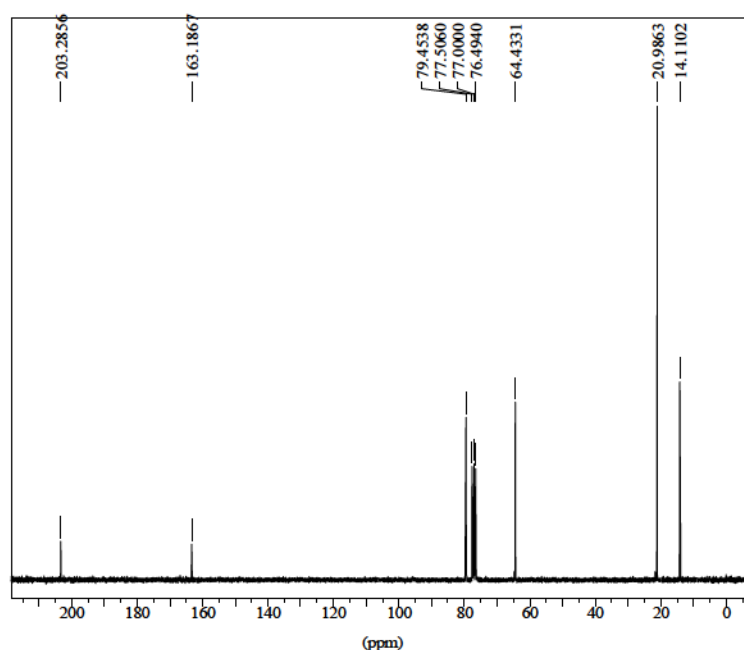


Figura 2.2.6. Espectro RMN de ^{13}C del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ en la zona de 0 a 220 ppm.

2.2.4. Cálculos computacionales

Se realizaron cálculos computacionales con el programa Gaussian 03, con el objeto de estudiar los confórmeros estables y de calcular las frecuencias vibracionales teóricas para compararlas con valores experimentales. Se trabajó con métodos ab initio y de la Teoría de Funcionales de la Densidad, DFT, en combinación con distintas funciones base.

Para hallar los conformeros más estables, se realizaron barridos de energía potencial (relaxed scans), variando los ángulos de torsión más relevantes. Se encontraron 6 conformeros correspondientes a los mínimos de energía, que se esquematizan en las Figuras 2.2.7. y 2.2.8.

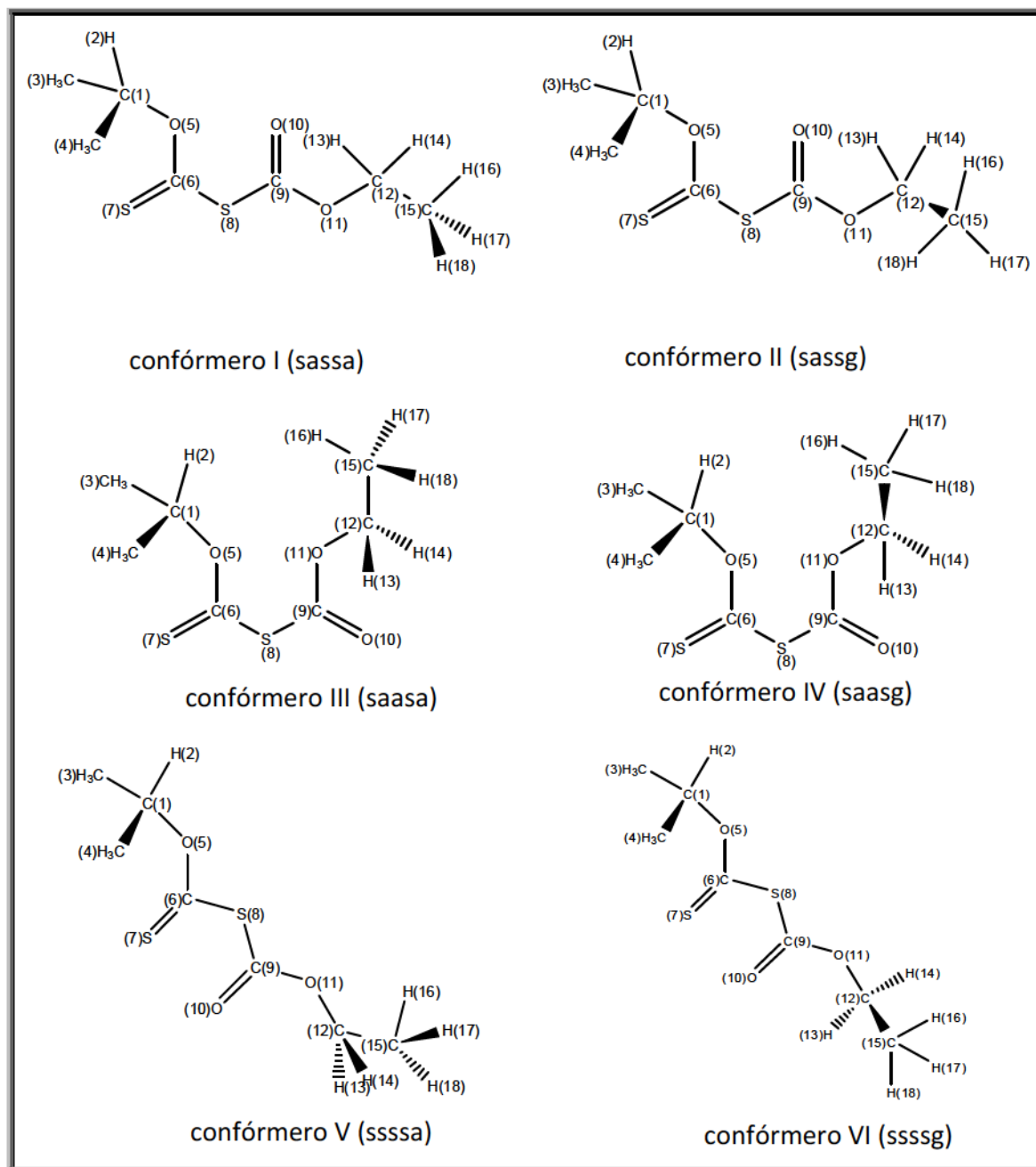


Figura 2.2.7. Representación esquemática de los conformeros más estables del etanoato de isopropilxantógeno.

La Figura 2.2.7 presenta los esquemas en dos dimensiones para facilitar su visualización y la Figura 2.2.8 muestra las estructuras en 3 dimensiones optimizadas con el programa Gaussian03, utilizando la aproximación B3LYP en combinación con las funciones base 6-311++G(d,p). La terminología utilizada se basa en los valores de los ángulos de torsión que se detallan en la Tabla 2.2.2, syn (s) para los ángulos de torsión cercanos a 0°, anti (a) para los cercanos a 180° y gauche (g) para valores de ángulos de torsión cercanos a 85-90°. Así, por ejemplo, al conformero I se lo llamó sassa (syn-anti-syn-anti). Las diferencias de energía entre los conformeros V y VI y la forma más estable son importantes, según se predice por el método Hartree-Fock (2,62 y 3,31 Kcal/mol, respectivamente), pero al mejorar el método utilizado (B3LYP o MP2) las diferencias de energía calculadas son mucho menores, como también puede apreciarse en la Tabla 2.2.2.

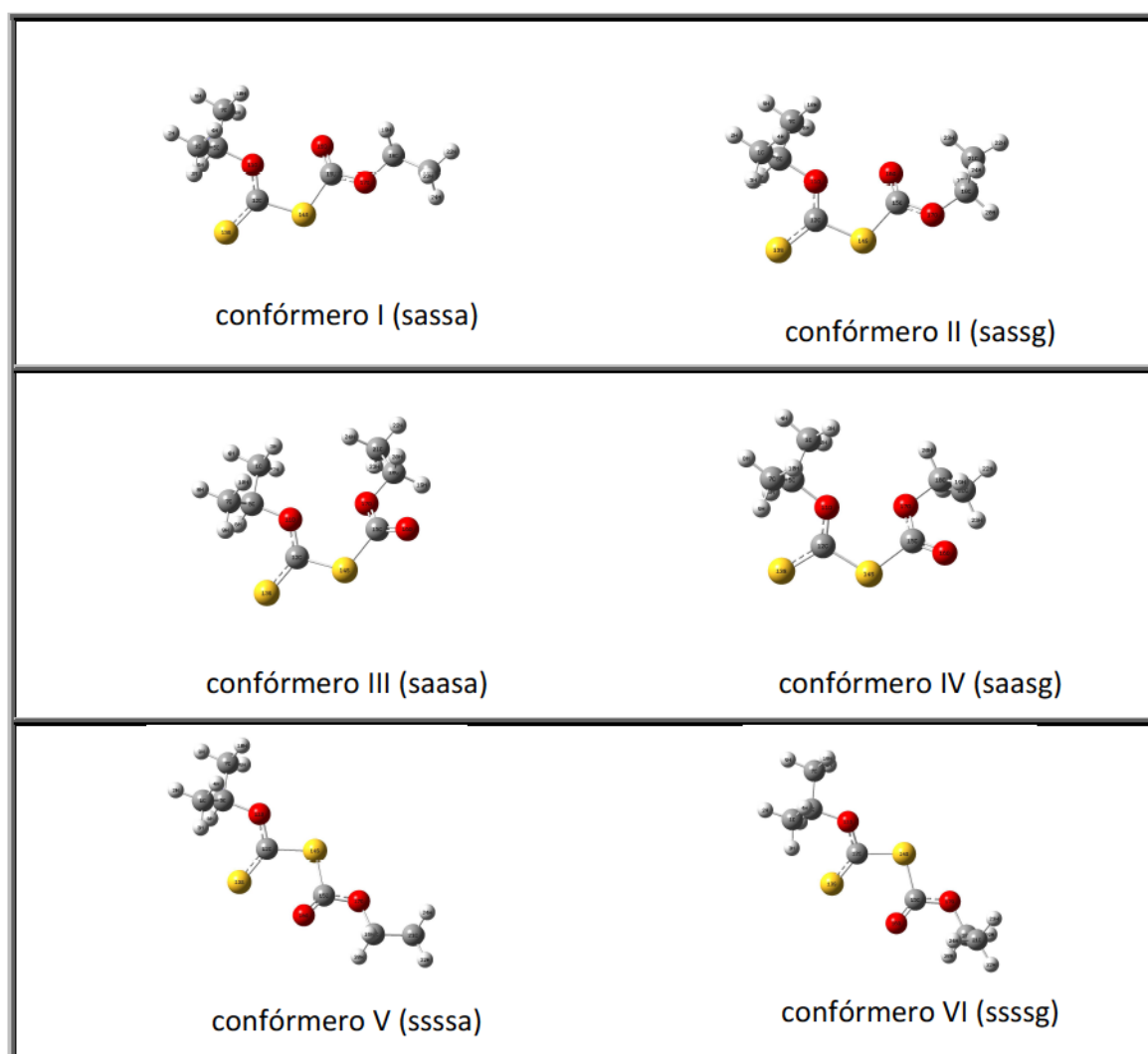


Figura 2.2.8. Conformeros más estables para el $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, calculados con B3LYP/6-311++G**.

Tabla 2.2.2. Energías (en kcal/mol) y ángulos de torsión (en grados) calculados para los 6 conformeros estables del etanoato de isopropilxantógeno, según las geometrías optimizadas con los métodos B3LYP, HF y MP2, en combinación con las funciones base 6-311++G**.

	Confórmero I (sassa)			Confórmero II (sassg)			Confórmero III (saasa)		
	B3LYP	HF	MP2	B3LYP	HF	MP2	B3LYP	HF	MP2
τ [C(5)O(11)(C12)S(13)]	5,7	6,7	10,5	5,8	6,7	10,6	1,3	0,1	4,6
τ [S(13)C(12)S(14)C(15)]	-159,2	-155,9	-132,1	-158,8	-155,7	-133,8	-161,5	-158,7	-142,3
τ [C(12)S(14)C(15)O(16)]	16,8	17,2	15,3	17,2	17,5	16,9	-159,7	-152,5	-153,5
τ [O(16)C(15)O(17)C(18)]	2,7	2,1	3,1	2,0	2,0	0,8	1,4	0,8	3,7
τ [C(15)O(17)C(18)C(21)]	177,9	178,9	178,2	$\pm 86,9$	$\pm 86,1$	$\pm 81,9$	-176,4	-176,2	-170,6
ΔE (Kcal/mol)	0,00	0,00	0,05	0,48	0,66	0,00	1,79	1,74	1,06

	Confórmero IV (saasg)			Confórmero V (ssssa)			Confórmero VI (ssssg)		
	B3LYP	HF	MP2	B3LYP	HF	MP2	B3LYP	HF	MP2
τ [C(5)O(11)(C12)S(13)]	3,0	3,0	6,4	3,1	1,6	2,7	3,1	1,7	2,8
τ [S(13)C(12)S(14)C(15)]	-161,3	-157,0	-140,2	29,6	29,8	45,3	30,3	30,0	45,1
τ [C(12)S(14)C(15)O(16)]	-162,2	-155,9	-161,1	19,9	22,8	14,0	18,1	21,7	14,6
τ [O(16)C(15)O(17)C(18)]	1,3	2,0	0,6	2,5	1,6	3,1	3,3	1,9	4,7
τ [C(15)O(17)C(18)C(21)]	$\pm 87,2$	$\pm 86,1$	$\pm 83,0$	179,5	179,3	179,9	$\pm 85,2$	$\pm 84,4$	$\pm 78,9$
ΔE (Kcal/mol)	1,92	2,02	1,08	1,68	2,62	1,21	2,17	3,31	1,23

Por otra parte, se calcularon las frecuencias vibracionales y las intensidades teóricas para los espectros IR y Raman, además de las poblaciones relativas para cada conformero. Se consideraron tres temperaturas diferentes (0, 25 y 50 °C) para comparar los posibles cambios conformacionales dentro del rango de temperaturas del trabajo experimental. Además, con estos datos fue posible construir de manera teórica los espectros IR y Raman, teniendo en cuenta las contribuciones de cada conformero, lo que resultó de gran ayuda al realizar las asignaciones de los respectivos espectros experimentales. En la Tabla 2.2.3 se presentan las diferencias para las funciones termodinámicas obtenidas a partir del cálculo de frecuencias (energía E, entalpía H y energía libre G), corregidas por la energía de punto cero, mediante la aproximación B3LYP y el conjunto de funciones base 6-31+G(d).

Tabla 2.2.3. Valores calculados para las funciones termodinámicas del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$, utilizando la aproximación B3LYP/6-31+G*.

Funciones termodinámicas (Kcal/mol)	323 K	298 K	273 K
$\Delta E_{\text{II-I}}$	0,52	0,57	0,57
$\Delta H_{\text{II-I}}$	0,52	0,52	0,52
$\Delta G_{\text{II-I}}$	0,60	0,61	0,60
$\Delta E_{\text{III-I}}$	1,79	1,79	1,79
$\Delta H_{\text{III-I}}$	1,79	1,79	1,79
$\Delta G_{\text{III-I}}$	1,57	1,61	1,63
$\Delta E_{\text{IV-I}}$	2,07	2,07	2,07
$\Delta H_{\text{IV-I}}$	1,98	1,99	1,99
$\Delta G_{\text{IV-I}}$	2,27	2,25	2,23
$\Delta E_{\text{V-I}}$	1,67	1,67	1,67
$\Delta H_{\text{V-I}}$	1,64	1,64	1,64
$\Delta G_{\text{V-I}}$	1,75	1,74	1,73
$\Delta E_{\text{VI-I}}$	2,23	2,16	2,23
$\Delta H_{\text{VI-I}}$	2,17	2,07	2,17
$\Delta G_{\text{VI-I}}$	2,24	2,28	2,23

A partir de las frecuencias vibracionales calculadas, se puede estimar que las absorciones correspondientes a los 6 conformeros no se podrán resolver por completo en los espectros medidos experimentalmente, como puede verse en la Tabla 2.2.4, donde se listan las absorciones teóricas más intensas para los espectros IR de los conformeros evaluados. En las absorciones donde la diferencia en número de ondas es menor a 1 cm^{-1} , no se espera que se resuelva, por lo que se observaría una sola banda, en lugar de dos. Es por este motivo, que los conformeros mencionados se han agrupado de a pares, diferenciados sólo por la posición del grupo etilo (I y II, III y IV, V y VI).

Tabla 2.2.4. Absorciones IR más intensas para los 6 conformeros de menor energía del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$, calculadas con la aproximación B3LYP/6-31+G*. Para la evaluación de las intensidades se ha tenido en cuenta el coeficiente de extinción teórico y las poblaciones relativas de los conformeros a 25 °C.

Nro de ondas (cm^{-1})	Intensidad IR (%)	Asignación
1814,8	2	$\nu\text{C=O}$ (V)
1814,0	2	$\nu\text{C=O}$ (VI)
1803,3	46	$\nu\text{C=O}$ (I)
1802,3	33	$\nu\text{C=O}$ (II)
1775,6	6	$\nu\text{C=O}$ (III)
1774,1	4	$\nu\text{C=O}$ (IV)
1310,5	71	$\nu(\text{O-C})$ [O-C(S)] (I)
1309,8	58	$\nu(\text{O-C})$ [O-C(S)] (II)
1307,5	6	$\nu(\text{O-C})$ [O-C(S)] (IV)
1305,2	8	$\nu(\text{O-C})$ [O-C(S)] (III)
1275,7	4	$\nu(\text{O-C})$ [O-C(S)] (VI)
1275,2	4	$\nu(\text{O-C})$ [O-C(S)] (V)
1200,0	6	$\nu(\text{O-C})$ [O-C(O)] (III)
1181,0	2	$\nu(\text{O-C})$ [O-C(O)] (IV)
1177,2	6	$\nu(\text{O-C})$ [O-C(O)] (V)
1173,4	100	$\nu(\text{O-C})$ [O-C(O)] (I)
1160,8	4	$\nu(\text{O-C})$ [O-C(O)] (VI)
1158,2	71	$\nu(\text{O-C})$ [O-C(O)] (II)
1025,6	65	$\nu\text{C=S}$ (II)
1025,1	96	$\nu\text{C=S}$ (I)
1023,6	8	$\nu\text{C=S}$ (III)
1023,5	2	$\nu\text{C=S}$ (IV)
1033,5	6	$\nu\text{C=S}$ (VI)
1033,2	6	$\nu\text{C=S}$ (V)

A continuación, se calcularon las poblaciones relativas con los valores de la energía libre de Gibbs obtenidos para cada confórmero. Se consideró la degeneración para las formas II, IV y VI, debido a la conformación *gauche* del último ángulo diedro. En la Tabla 2.2.5 se presentan los resultados y se suman las poblaciones para los pares de estructuras que no llegarían a resolverse espectroscópicamente. Teniendo estos datos en consideración, se podría esperar que en los espectros experimentales se observaran bandas correspondientes a los tres pares de confórmeros descritos.

En las Figuras 2.2.9 y 2.2.10 se presentan los espectros teóricos IR y Raman, calculados considerando las contribuciones relativas de los distintos confórmeros (B3LYP/6-31+G*). En el Anexo, se presentan las tablas con el detalle completo de las vibraciones de cada confórmero.

Para la molécula aislada, en las condiciones de los cálculos teóricos, las estructuras I y II son las más estables y se predice una diferencia poblacional importante respecto de las otras cuatro propuestas (más del 80 %). Sin embargo, las estructuras V y VI son las más favorables para la formación de complejos y, por ende, serían las más relevantes en el proceso de flotación.

Tabla 2.2.5. Porcentajes poblacionales para los confórmeros estables del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, calculados con la aproximación B3LYP/6-31+G*.

	323 K		298 K		273 K	
% Confórmero I	49,1	87,4	51,9	89,3	54,8	91,4
% Confórmero II	38,3		37,4		36,6	
% Confórmero III	4,3	7,2	3,4	5,7	2,7	4,5
% Confórmero IV	2,9		2,3		1,8	
% Confórmero V	3,2	5,4	2,7	4,9	2,3	4,0
% Confórmero VI	2,2		2,2		1,8	

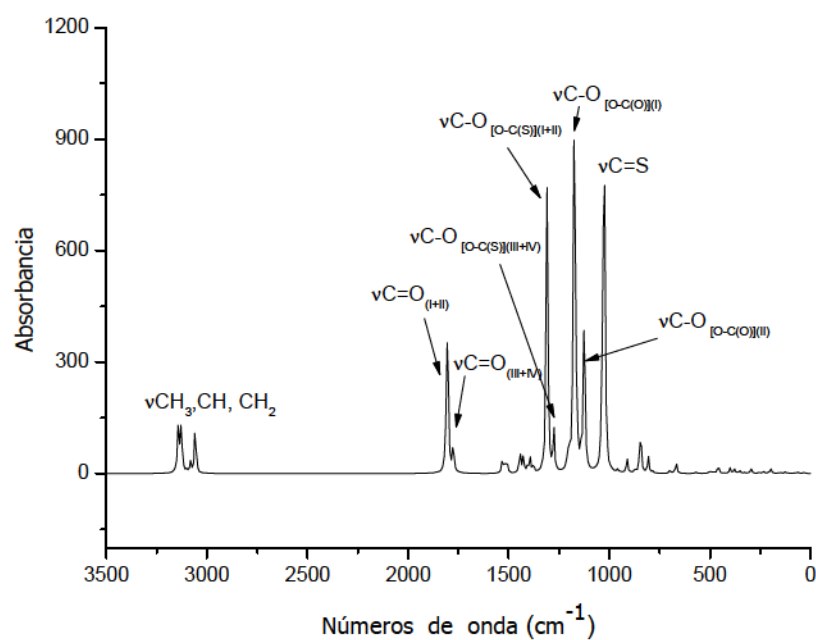


Figura 2.2.9. Espectro IR teórico para el $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$, calculado con la aproximación B3LYP/6-31+G*. Las intensidades de las bandas tienen en consideración los coeficientes de extinción y las poblaciones relativas de los conformeros.

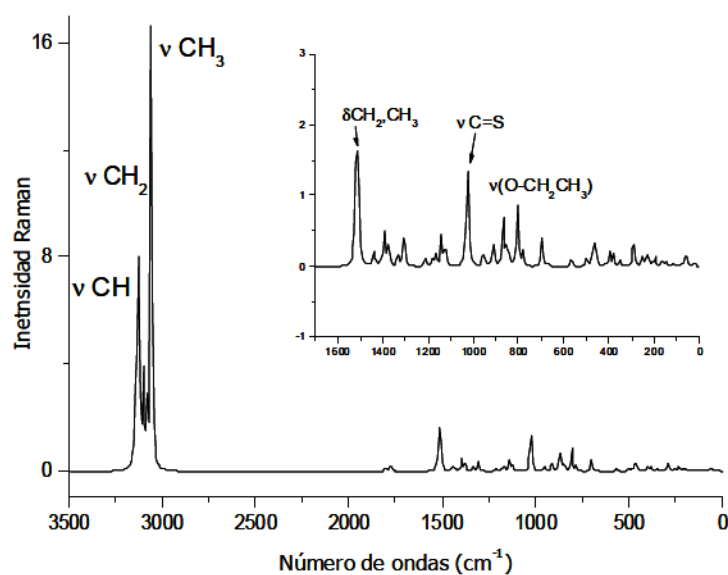


Figura 2.2.10. Espectro Raman teórico para el $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$ calculado con la aproximación B3LYP/6-31+G*. Las intensidades de las bandas tienen en consideración las poblaciones relativas de los conformeros.

2.2.5. Espectroscopia FTIR

Se midió el espectro FTIR en fase líquida del etanoato de isopropilxantógeno, con una resolución de 1 cm^{-1} y 64 scans. Se comparó con los resultados teóricos presentados en la sección anterior y con estudios llevado a cabo sobre compuestos análogos. En la Figura 2.2.11 se muestra el espectro FTIR medido en la región entre 4000 y 400 cm^{-1} , con ventanas de KBr y el detector criogénico MCTB, como se explicó en el capítulo 1. Los números de ondas y la asignación propuesta para cada banda se presentan en la Tabla 2.2.6.

En la zona correspondiente a la banda carbonílica, $\nu\text{C=O}$, se observan claramente tres picos, centrados en 1781 , 1748 y 1714 cm^{-1} . En base a lo analizado a partir de los cálculos teóricos, podría esperarse en esta zona la presencia de dos o tres bandas carbonílicas, dependiendo de la resolución del espectro. Se predice una diferencia de $\Delta\nu=+11\text{ cm}^{-1}$, entre los modos $\nu\text{C=O}$ de los conformeros V/VI con respecto a las formas más estables I/II, y una diferencia de $\Delta\nu=-28\text{ cm}^{-1}$ para los conformeros III/VI. En cambio, las diferencias para las tres bandas observadas en el espectro experimental son de $\Delta\nu=+33\text{ cm}^{-1}$ en el primer caso y $\Delta\nu=-34\text{ cm}^{-1}$ para el segundo. Con la certeza de haber logrado la purificación del compuesto $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$, verificada tanto por cromatografía gaseosa como por los espectros ^1H RMN y ^{13}C RMN, se propuso la asignación a la vibración del enlace C=O tal como se muestra en la Figura 2.2.12. Se proponen las siguientes asignaciones: 1748 cm^{-1} para el par I /II y 1714 cm^{-1} para el III/IV, mientras que la absorción en 1781 cm^{-1} podría corresponder al par de estructuras V/VI, que serían más estables en el líquido debido a interacciones intermoleculares.

En el resto del espectro no se aprecia de la misma manera la diferenciación de los distintos conformeros, dado que hay varias bandas cercanas entre sí (ver Figura 2.2.13), lo que impide el tratamiento en mayor detalle. La zona donde se presenta la banda carbonílica, entre 1900 y 1600 cm^{-1} , no superpone con otras absorciones, es decir, es una zona bastante “limpia” del espectro. Por otro lado, la separación (en número de ondas) de $\nu\text{C=O}$ para cada par es suficiente como para que se aprecie aún en el espectro de fase líquida. Estos factores permiten proponer los tres pares de estructuras conformacionales, según lo registrado en esta región espectral. Resultados similares se reportaron para el compuesto $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SC(O)OCH}_3$,^{38, 39} aunque en este caso se observan los dos conformeros más estables y el tercer conformero se hace visible al excitar fotoquímicamente la molécula. Para este compuesto, los cálculos teóricos realizados con las mismas aproximaciones que para los etanoatos presentados en este capítulo, predicen un tercer conformero con una población relativa inferior a 4%.

En la zona entre 1500 y 900 cm^{-1} se encuentran los picos de mayor intensidad, los cuales se deben a las vibraciones de los enlaces simples C-O (1273 , 1172 , 1134 y 1087 cm^{-1}) y del enlace C=S (1018 cm^{-1}). En este punto vale la pena prestar especial atención a la banda debida al modo $\nu\text{C-O [O-C(O)]}$, que para el conformero I se registra

a 1172 cm^{-1} y para el confórmero II, a 1134 cm^{-1} . Con una diferencia de 38 cm^{-1} e intensidades apreciables, la vibración de este enlace conduce a la única absorción IR en la que se llegan a discriminar entre sí los confórmeros del par I-II. El cálculo teórico predice una separación de 15 cm^{-1} para este modo fundamental, que refleja ser muy sensible respecto del ángulo de la amplitud del ángulo diedro τ [C(15)O(17)C(18)C(21)].

Para medir el espectro IR en la zona entre 600 y 180 cm^{-1} , cuyo resultado se muestra en la Figura 2.2.13, se utilizó el detector DTGS y ventanas de polietileno, también con una resolución de 1 cm^{-1} y 64 scans. En esta región se propuso la asignación de las bandas con ayuda de los cálculos teóricos y la comparación con los espectros Raman, tomados también en fase líquida. Se puede verificar que en esta región también existe buena correlación con los espectros teóricos.

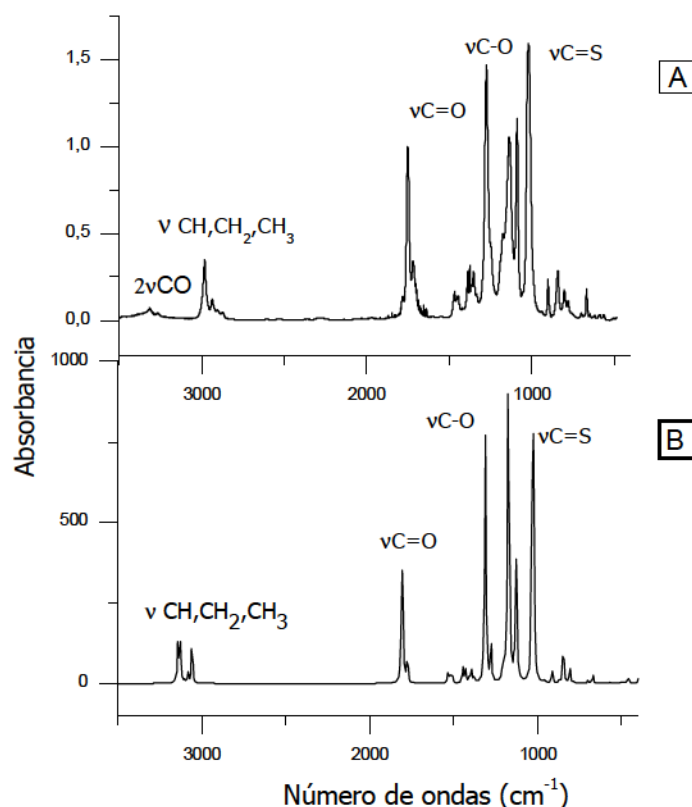


Figura 2.2.11. Espectro IR del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$ en la región espectral de 4000 a 400 cm^{-1} . A) Experimental, en fase líquida. B) Teórico, calculado con la aproximación B3LYP/6-31+G*, considerando las poblaciones relativas de los confórmeros.

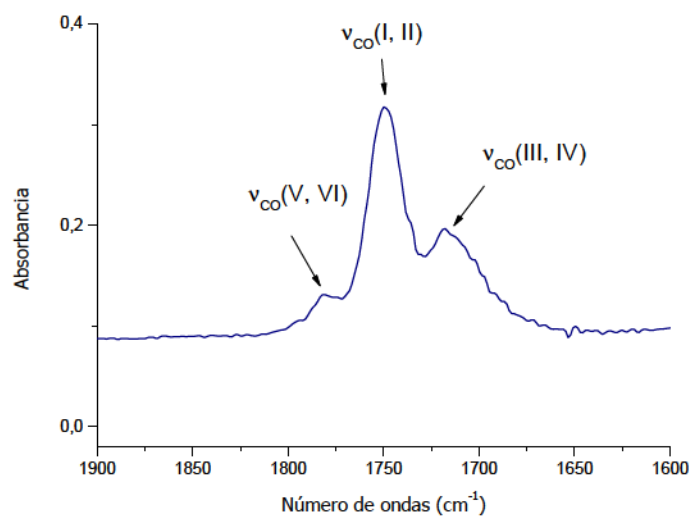


Figura 2.2.12. Espectro FTIR del (CH₃)₂CHOC(S)SC(O)OCH₂CH₃ en fase líquida, región espectral de 1900 a 1600 cm⁻¹.

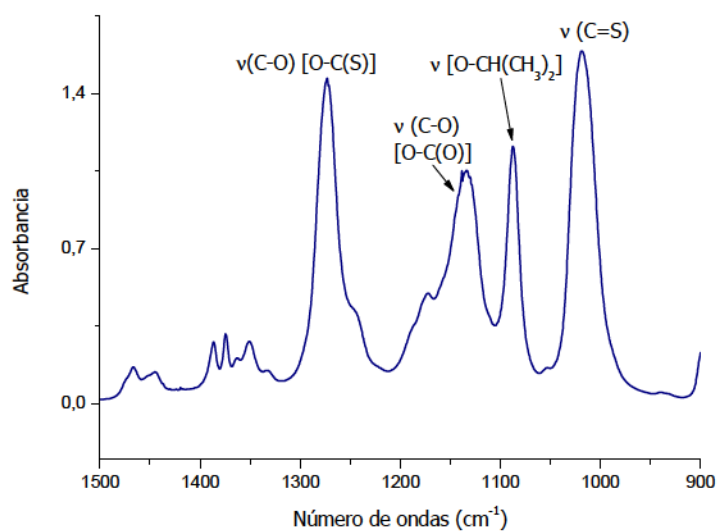


Figura 2.2.13. Espectro FTIR del (CH₃)₂CHOC(S)SC(O)OCH₂CH₃ en fase líquida, región espectral de 1500 a 900 cm⁻¹.

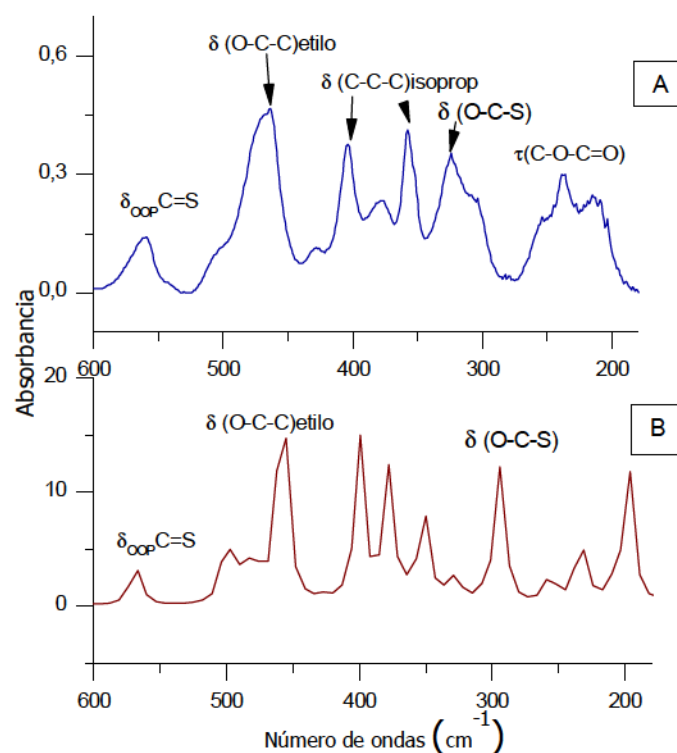


Figura 2.2.14. Espectros IR del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ en la región espectral de 600 a 180 cm^{-1} . A) Experimental, en fase líquida. B) Teórico, calculado con la aproximación B3LYP/6-31+G*.

Tabla 2.2.6. Números de ondas experimentales y calculados para el $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$.

Experimental			Teórico B3LYP/ 6-31+G*			Asignación propuesta
FTIR líquido	FTRaman líquido	Matriz de Ar	ν (cm^{-1})	I_{IR}	I_{Raman}	
3319						$2\nu(\text{C}=\text{O})_{(\text{I+II})}$
3267						$2\nu(\text{C}=\text{O})_{(\text{III+IV})}$
2983	2984		3141	4	16	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)_{\text{isoprop}}$ (I+II)
	2969		3139	2	9	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)_{\text{isoprop}}$ (I+II)
2938	2939		3129	6	39	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)_{\text{isoprop}}$ (I+II)

Experimental			Teórico B3LYP/ 6-31+G*			Asignación propuesta
FTIR líquido	FTRaman líquido	Matriz de Ar	ν (cm^{-1})	I_{IR}	I_{Raman}	
	2926		3125	4	31	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)_{\text{etilo (I+II)}}$
2905	2900		3080	4	31	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)_{\text{(I+II)}}$
						$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)_{\text{isop+etilo}}$
2873	2873		3059	4	52	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)_{\text{isop+etilo}}$
	2767		3058	<1	5	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)_{\text{isop+etilo}}$
	2733		3056	<1	24	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)_{\text{isop+etilo}}$
1781	1783		1814	2	<1	$\nu(\text{C=O})_{\text{(V+VI)}}$
1748	1750	$\begin{cases} 1757,3 \\ 1755,4 \end{cases}$	1803	41	2	$\nu(\text{C=O})_{\text{(I+II)}}$
1716	1718		1775	5	<1	$\nu(\text{C=O})_{\text{(III+IV)}}$
$\begin{cases} 1466 \\ 1445 \end{cases}$	1451	1429,1	1519	1	4	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{etilo (I+II)}}$
1386	1387	1387,5	1516	1	5	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{isoprop (I+II)}}$
1374		$\begin{cases} 1376,1 \\ 1373,7 \end{cases}$	1509	1	4	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{etilo (I+II)}}$
1351	1350	$\begin{cases} 1355,1 \\ 1351,2 \end{cases}$	1395	4	3	$\delta(\text{H-C-O})_{\text{(I+II)}}$
1333	1332		1376	2	2	$\delta(\text{H-C-CH}_3)_{\text{(I+II)}}$
1273	1271	$\begin{cases} 1281,0 \\ 1274,8 \end{cases}$	1310	67	2	$\nu(\text{C-O})_{\text{(I+II)}}$
						$[\text{O-C(S)}]$
1244		$\begin{cases} 1239,5 \\ 1238,5 \\ 1236,7 \end{cases}$	1306	7	<<1	$\nu(\text{C-O})_{\text{(III+IV)}}$
						$[\text{O-C(S)}]$
1172	1182	$\begin{cases} 1159,4 \\ 1157,1 \\ 1152,1 \end{cases}$	1173	52	<1	$\nu(\text{C-O})_{\text{(I)}}$
						$[\text{O-C(O)}]$

Experimental			Teórico B3LYP/ 6-31+G*			Asignación propuesta
FTIR líquido	FTRaman líquido	Matriz de Ar	ν (cm ⁻¹)	I _{IR}	I _{Raman}	
1134	1144	$\left\{ \begin{array}{l} 1142,2 \\ 1138,5 \end{array} \right.$	1158	37	<1	ν (C-O) _(II) [O-C(O)] ν [O- CH(CH ₃) ₂] _(I+II)
1087	1086	1095,6	1124	30	2	
1018	1017	$\left\{ \begin{array}{l} 1037,4 \\ 1033,4 \\ 1023,8 \end{array} \right.$	1025	84	10	ν (C=S) _(I+II)
899	899	906,1	1019	6	2	ν (O-CH ₂ - CH ₃) _(II)
874		858,1	912	2	1	ν_s (C-C-C) _(I+II)
840	850	842,2	872	2	3	ν (O-CH ₂ -CH ₃) _(I)
800	799	810,5	843	5	1	δ (O-C=O) _(I+II)
777	778	762,1	806	2	3	ν (S-C) _(I+II)
697	697		783	2	2	δ (CH ₂) _(II)
	678		699	<1	2	δ (O-C=S) _(I+II)
666	667		667	2	<1	δ_{oop} (C=O) _(I+II) ^a
562	562		567	<1	1	δ_{oop} (C=S) _(I+II) ^a
500	505		501	<1	1	δ (S-C=O) _(I+II)
464	458		475	1	1	δ (O-C-C) _{etilo (II)}
404	403		461	1	1	δ (C-C-C) _{isoprop} _(I+II)
378	378		457	1	1	δ (C-C-C) _{isoprop} _(I)
358	354		400	1	<1	δ (O-C-C) _{etilo (I)}
324	322		378	1	1	δ (O-C-S) _(I+II)

Experimental			Teórico B3LYP/ 6-31+G*			Asignación propuesta
FTIR líquido	FTRaman líquido	Matriz de Ar	ν (cm^{-1})	I_{IR}	I_{Raman}	
306	300		324	1	<1	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{(III)}}$
238	241		294	1	1	$\tau(\text{C-O-C=O})$
212	210		234	<1	1	$\tau(\text{C-O-C=S})$

^a Deformación fuera del plano

2.2.6. Espectroscopia Raman

Se tomó el espectro FTRaman en fase líquida, con una resolución de 4 cm^{-1} y 1000 barridos, en un tubo capilar sellado al vacío. Para la excitación de la muestra se usó un láser Nd-YAG del 1064 nm con una potencia de 15 mW. El espectro obtenido se presenta en la Figura 2.2.15. Se puede observar que, si bien las intensidades predichas teóricamente difieren, el espectro concuerda con lo esperado. Las señales debidas a los modos $\nu\text{C=S}$ y $\nu\text{C=O}$ se encuentran a 1017 y 1783/1750/1718 cm^{-1} , respectivamente. Las correspondientes a νCH , CH_2 y CH_3 , se registran entre 2984 y 2733 cm^{-1} .

En la Tabla 2.2.6 se presentan los números de onda observados para los picos experimentales, los valores calculados teóricamente y las correspondientes asignaciones propuestas. Las intensidades teóricas tienen en consideración las poblaciones relativas de los confórmeros propuestos.

2.2.7. Espectroscopia en matrices de gases inertes

Se preparó la mezcla de matriz, colocando una gota de $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$ en un balón y se llenó con 500 torr de Ar. Se depositó a 16 K por el sistema de pulsos y se midieron espectros FTIR de los depósitos. Dado que el etanoato de isopropilxantógeno es muy poco volátil a temperatura ambiente (presión de vapor inferior a 0,1 torr), la cantidad depositada de sustancia es muy pequeña y, por lo tanto, las bandas observadas son de baja intensidad. Por eso, las

absorciones del compuesto que pueden caracterizarse por esta técnica son las de mayor intensidad, como se lista en la Tabla 2.2.6. En este caso, únicamente se observan las absorciones asociadas a los conforméromos I y II. En la zona correspondiente al enlace C=O se detecta la banda en $1757,3/1755,4\text{ cm}^{-1}$, para la cual se propone la asignación a los dos conforméromos mayoritarios.

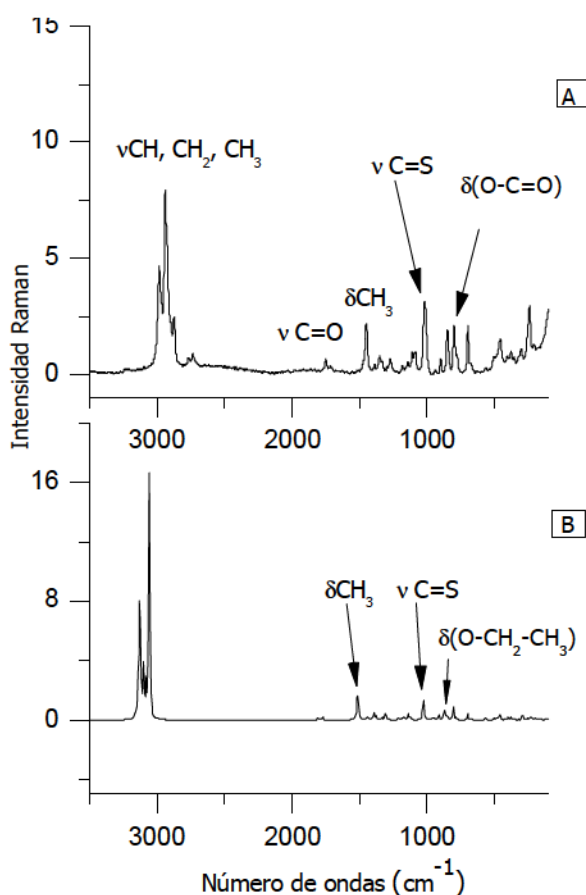


Figura 2.2.15. Espectros Raman del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ en la región de 3500 a 100 cm^{-1} . A) Experimental en fase líquida. B) Calculado con la aproximación B3LYP/6-31+G*.

El sistema de depósito por pulsos permite estudiar la composición del compuesto en fase gaseosa. Por lo tanto, es probable que, en estas condiciones, sólo se puedan observar los conforméromos I y II. Es posible que en fase condensada exista una estabilización adicional de los conforméromos restantes (III, IV, V y VI) debido a las

fuerzas intermoleculares, efecto que reduciría la diferencia entre las poblaciones relativas predichas para las moléculas aisladas. Esto concuerda con las intensidades analizadas en los espectros FTRaman y FTIR de fase líquida.

En este mismo sentido, puede verificarse el desplazamiento de $\Delta\nu=+7\text{ cm}^{-1}$ de la banda carbonílica respecto del valor presentado en el espectro de fase líquida (1748 cm^{-1}). Cualquier interacción que reduzca la disponibilidad de los pares libres sobre el átomo de oxígeno en el enlace C=O, se vería reflejada en un corrimiento de la banda hacia energías menores. Se puede percibir lo mismo para el enlace C=S, donde la banda correspondiente a $\nu\text{C=S}$ se presenta a 1018 cm^{-1} en los espectros de fase líquida, mientras que dicho modo normal en matriz de Ar se asigna a las bandas $1037,4/1033,4/1027,8\text{ cm}^{-1}$. Sin embargo, el efecto observado no puede atribuirse exclusivamente a las diferencias entre la fase condensada y la fase gaseosa, ya que el análisis para espectroscopia en matrices de gases inertes es más complejo porque deben tenerse en cuenta las interacciones propias del sitio de matriz, como se explicó en el Capítulo 1 y las referencias citadas allí.

2.2.8. Fotoquímica en matrices de gases inertes

Se irradió la matriz depositada con luz UV-visible de amplio espectro (200 a 800 nm) durante tiempos cortos (10, 30, 60 y 120 s) y se midió el espectro IR de la matriz luego de cada irradiación. La fotólisis se detiene cuando ya no se observan bandas en el espectro debidas a absorciones del compuesto de partida, el etanoato de isopropilxantógeno. Como las bandas iniciales eran de baja intensidad y el compuesto fotoliza con facilidad, a los 2 minutos de irradiación se dio por finalizada la práctica.

Se llega a observar que el formiato de xantógeno descompone desde los primeros 10 s de irradiación y los productos mayoritarios de la fotólisis son CO_2 ,⁴⁰ CO ,⁴¹ OCS ,^{42,43,44} y CS_2 ,^{45,46} que se evidencian por las bandas que surgen a $2345,0/2342,8$, $2141,0$, $2052,7$ y $1532,3\text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

2.2.9. Espectroscopia UV-visible

Se midieron los espectros UV-visible del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$ en solución, utilizando solventes con diferentes polaridades, en la región de 200 a 800 nm. En la Tabla 2.2.7 se resumen los máximos de absorción y la absortividades molares medidos con cada uno de los solventes.

Tabla 2.2.7. Máximos de absorción observados por espectroscopia UV-visible del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ en solventes con diferentes polaridades.

Solvente	Constante dieléctrica ^a	λ_c^a (nm)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	ϵ (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
CCl_4	2,24	265	382	175
			277	2809
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	4,27	218	380	48
			275	17570
			220	10820
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	21,01	330	376	278
CH_3OH	33,00	210	377	54
			302	14890
			275	16000
			224	12330
CH_3CN	36,64	190	377	57
			274	10000
			222	15000

^a Longitud de onda de corte del solvente (λ_c) y constante dieléctrica a 20 °C.⁴⁷

También se realizaron cálculos con la teoría de funcionales de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT), utilizando el método B3LYP en combinación con las funciones base 6-31+G*, y se compararon con los valores que se obtuvieron experimentalmente. Este método describe satisfactoriamente las características espectrales de compuestos tiocarbonílicos en la región UV-visible y ha sido muy desarrollado últimamente.^{48,49}

En la Figura 2.2.16 se muestran los espectros obtenidos a distintas concentraciones, para cada solvente, mientras que las Figuras 2.2.17 y 2.2.18 permiten ver, de manera gráfica, la comparación entre los máximos de absorción medidos con cada solvente. La banda de menor intensidad, entre 376 y 382 nm, se observa para concentraciones relativamente altas ($> 5 \cdot 10^{-3}$ M) y corresponde, principalmente, a transiciones $n \rightarrow \pi^*$ del grupo tiocarbonilo, $\text{C}=\text{S}$, desde un par de electrones libre del S (HOMO) al orbital π^* del doble enlace (LUMO). Se verifica un corrimiento hacia menores longitudes de onda a medida que aumenta la polaridad del solvente (efecto hipsocrómico).

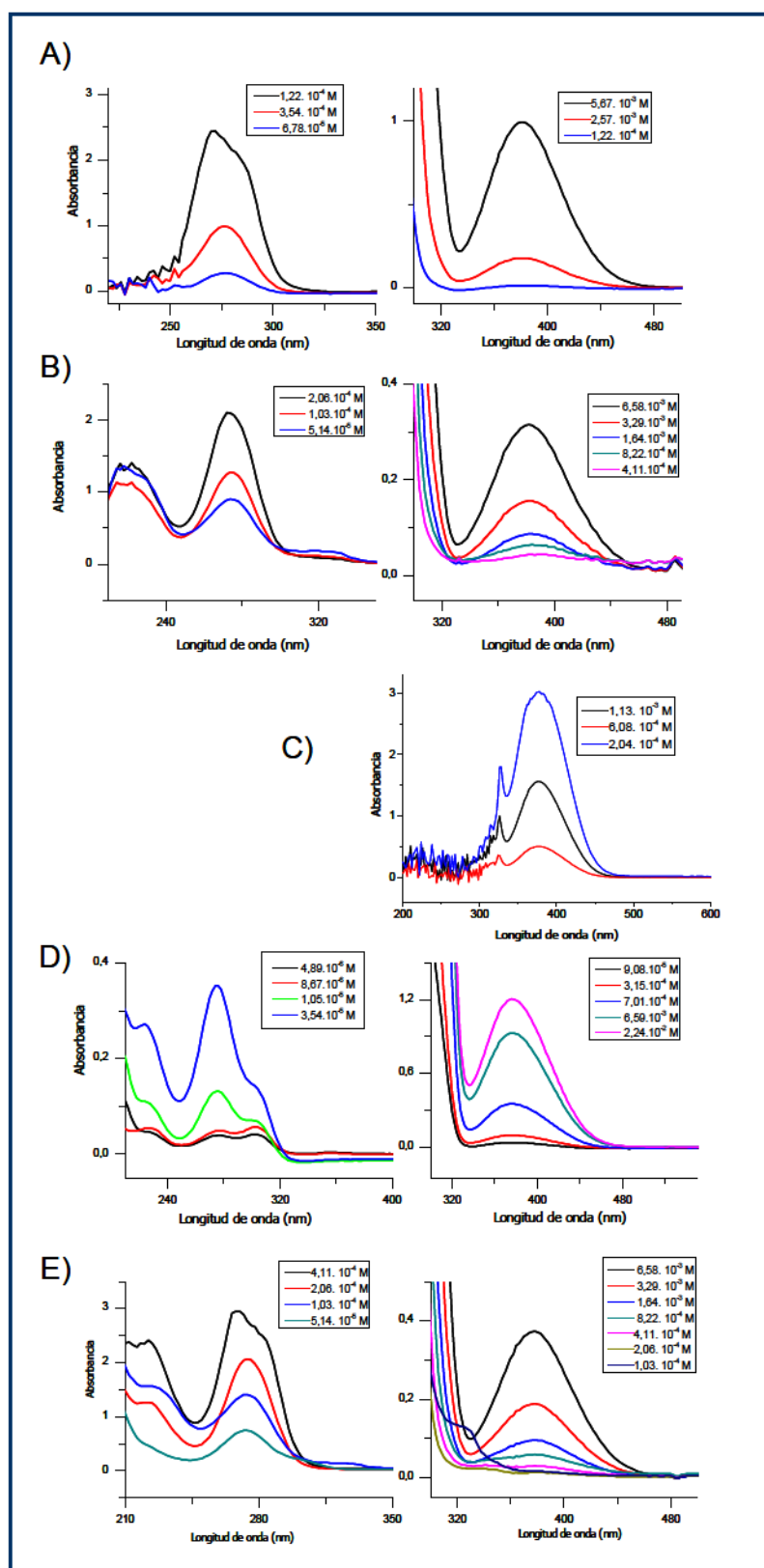


Figura 2.2.16. Espectros UV-visible de $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ en distintos solventes. A) en CCl_4 , B) en eter etílico, C) en acetona, D) en metanol, E) en acetonitrilo

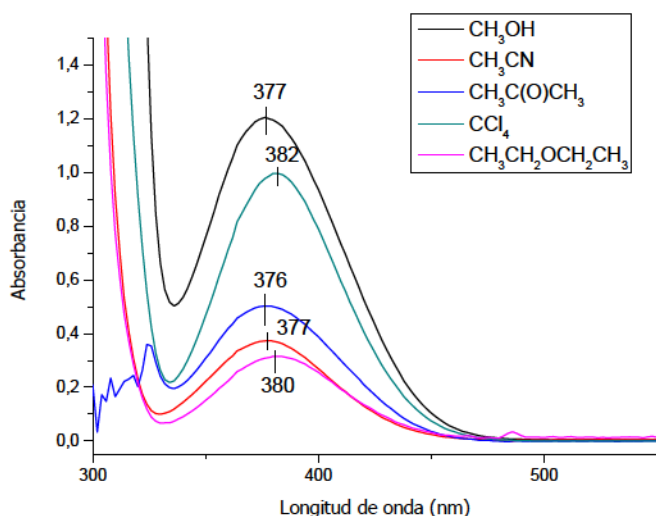


Figura 2.2.17. Espectro UV-visible del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$ en distintos solventes, en la región espectral de 300 a 550 nm.

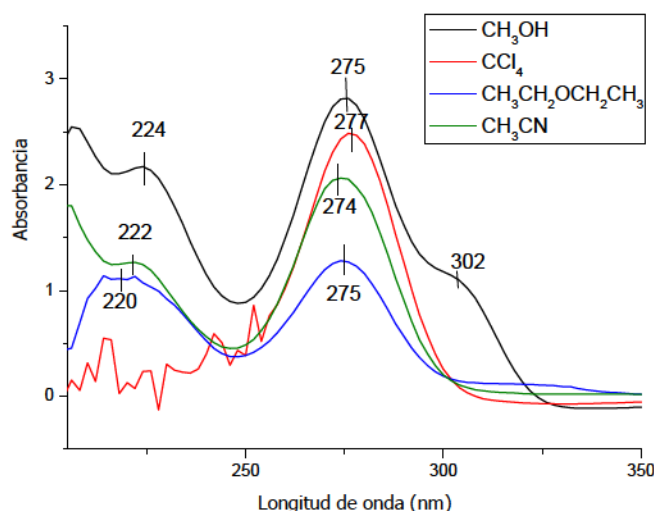


Figura 2.2.18. Espectro UV-visible del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$ en distintos solventes, en la región espectral de 200 a 350 nm.

En la región de mayor energía se observan bandas originadas por las transiciones permitidas $\pi \rightarrow \pi^*$ de los grupos $\text{C}=\text{S}$ y $\text{C}=\text{O}$. En los casos en los que la longitud de onda de corte del solvente lo permite, se observan dos absorciones importantes, a 277-274 nm y a 224-220 nm. En la primera, se observa nuevamente un desplazamiento del máximo hacia el azul al aumentar la polaridad del solvente, mientras que en el segundo pico no se percibe una tendencia clara respecto del efecto provocado por el mismo. Sólo para las soluciones en CH_3OH se llega a observar, parcialmente resuelta, una tercera absorción a 302 nm.

La Tabla 2.2.8 presenta una comparación entre los datos experimentales y los resultantes del cálculo TD-DFT para el conformero más estable, el syn-anti-syn-syn-anti, donde se incluyen las energías e intensidades calculadas. Los espectros fueron calculados también para los conformeros II, III y IV, pero no se encontraron diferencias apreciables.

Adicionalmente, se presenta una comparación entre los espectros calculados teóricamente y los obtenidos experimentalmente en solución metanólica. Como puede visualizarse en la Figura 2.2.19, existe una importante correspondencia entre ambos.

Tabla 2.2.8. Energías de transición (en eV) e intensidades (fuerza del oscilador, f) calculados con TD-DFT (B3LYP/6-31+G*) y longitudes de onda λ (en nm) y ϵ ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) para los máximos de absorción teóricos y experimentales.

Transición	ΔE (eV)	f	λ_{calc} (nm)	λ_{exp}^* (nm)	ϵ (exp)* ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
$n_s \rightarrow \pi^*$ (C=S)	3,39	0,0014	366	376	54
$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=S)	4,73	0,190	262	302	14900
$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=O)	6,40	0,103	193	276	16000
$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=O)	6,90	0,100	179	224	12000

* Valores observados utilizando metanol como solvente.

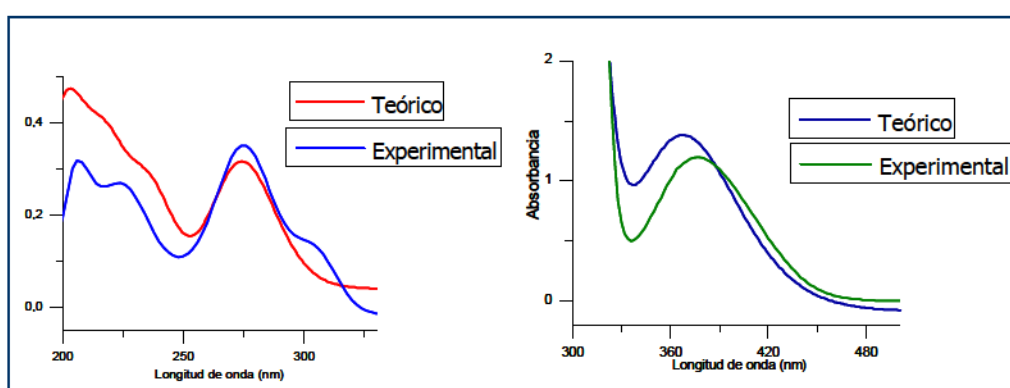


Figura 2.2.19. Espectros UV-visible experimentales (medidos en solución metanólica) y calculados con el método TD-DFT usando la aproximación B3LYP/6-31+G*. Derecha: experimental y teórico de 190 a 350 nm. Izquierda: experimental y teórico de 300 a 500 nm.

2.2.10. Interacción con distintos solventes

Con el objeto de complementar el análisis de posibles interacciones con los solventes utilizados en la sección 2.2.9, se midieron los espectros FTIR en fase líquida. Se prepararon mezclas al 50 % de etanoato de isopropilxantógeno en CCl_4 , CH_3OH , acetona y éter etílico. En éter etílico y CCl_4 , no se observan cambios relevantes en el espectro.

En acetona, se observa un corrimiento con $\Delta\nu = -1 \text{ cm}^{-1}$ para el modo correspondiente a C=O de todos los confórmers, $\Delta\nu = +2,5 \text{ cm}^{-1}$ para los enlaces simples C-O y $\Delta\nu = +3,5 \text{ cm}^{-1}$ para el modo $\nu\text{C=S}$. Mientras que $\nu\text{C=O}$ de la acetona, se desplaza en $\Delta\nu = -1,5 \text{ cm}^{-1}$.

Con metanol, se observa un ensanchamiento de todas las bandas, sobre todo en la zona de $3300\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$, donde se observa la absorción debida a la vibración de los grupos OH y CH_3 . La banda correspondiente a $\nu\text{C=O}$ sufre un desplazamiento en $\Delta\nu = +1 \text{ cm}^{-1}$ y la asignada a $\nu\text{C=S}$ se desplaza en $\Delta\nu = +3 \text{ cm}^{-1}$.

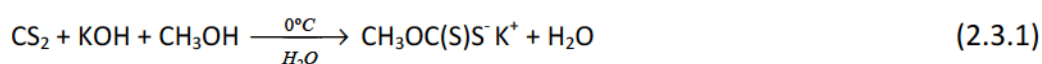
Se puede concluir, a partir de este análisis, que el etanoato de isopropilxantógeno no interacciona apreciablemente con los solventes utilizados. Existe un efecto más marcado en el espectro obtenido de la mezcla con CH_3OH , que puede estar relacionado con la capacidad del mismo para formar puentes de hidrógeno.

2.3. Etanoato de metilxantógeno $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$

2.3.1. Síntesis y purificación

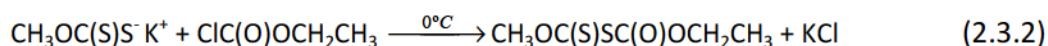
El etanoato de metilxantógeno, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, se sintetizó de manera similar a su análogo de isopropilo, tratado en la sección anterior.

A partir de la ecuación 2.3.1 se obtuvo el metilxantato de potasio, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SK}$, mediante el procedimiento ya descrito (sección 2.2.1).



El $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SK}$ también es un polvo de textura fina, color amarillo claro y de olor desagradable, que descompone con la temperatura y la humedad, mucho más inestable que el $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SK}$, por lo que es necesario extremar las precauciones, tanto en la síntesis como en su purificación y posterior almacenamiento.

En la segunda etapa de reacción, en este caso se trató el metilxantato de potasio con $\text{ClC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, para obtener el etanoato de metilxantógeno, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, pero se llevó a cabo sin utilizar éter etílico. La reacción se presenta en la ecuación 2.3.2.



Se colocaron 0,1 moles de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SK}$ en baño de hielo y se agregaron lentamente 0,1 moles de $\text{ClC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, a 0°C . Nuevamente, la reacción se dejó en proceso, con agitación continua, durante 5 horas, permitiendo que alcanzara gradualmente la temperatura ambiente. Finalmente, se observó un sobrenadante amarillo y un precipitado pastoso. Se separó el líquido por filtración. El precipitado pastoso de color amarillo corresponde a una mezcla de KCl y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{S})\text{OCH}_3$,⁵⁰ este último formado a partir de una reacción que ocurre por una ruta paralela.

El $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ obtenido se purificó por destilación fraccionada a presión reducida. El compuesto puro destiló a 61°C y 1 torr. A menor temperatura, 53°C , se separó la fracción enriquecida en $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{SH}$ y la impureza mayoritaria, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{S})\text{OCH}_3$, un sólido de p.f. 55°C , quedó como residuo en el balón de partida.

Finalmente, se completó el proceso de purificación evaporando las impurezas volátiles en la línea de vacío. En este caso, resultó menos efectivo que para el etanoato de isopropilxantógeno, ya que mejoró el grado de pureza, pero se perdió mucha muestra en el proceso.

En presencia del solvente (éter etílico) se incrementa la hidrólisis y la producción de impurezas, principalmente $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{SH}$, ya que se dificulta el secado. El etanoato de metilxantógeno posee mayor presión de vapor y resulta más complejo el proceso de separación de las impurezas volátiles. Por eso, se buscó la forma de evitar la formación del $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{SH}$. Realizando la síntesis sin solvente, se logra minimizar la hidrólisis del formiato de xantógeno. La impureza producida en mayor proporción es, en este caso, el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{S})\text{OCH}_3$, que es sólido a temperatura ambiente y se separa fácilmente del compuesto buscado. Además, la consistencia de la mezcla de reacción en esta etapa fue más fluida, lo que facilitó la agitación y permitió evitar el uso de solvente. Esto no pudo hacerse con el etanoato de isopropilxantógeno porque se obtiene una mezcla demasiado densa y requiere agitación manual durante 5 horas.

Se realizaron los controles de pureza y la identificación de las impurezas por FTIR y CG-MS. El formiato de xantógeno sintetizado es un líquido aceitoso, de alta densidad, color amarillo intenso y de olor desagradable.

2.3.2. Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (CG-MS)

De la misma manera que se especificó en la sección 2.2.2, se utilizó la cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas para identificar al etanoato de metilxantógeno y las impurezas que lo acompañaban en la mezcla de reacción. Las condiciones experimentales utilizadas para tomar las medidas se encuentran detalladas en el Anexo I.

Se prepararon soluciones en CCl_4 de concentraciones aproximadas de 200 ppm. En la Figura 2.3.1 se muestran los cromatogramas observados luego de analizar los dos extractos mayoritarios que se obtuvieron en la destilación fraccionada a presión reducida.

En los cromatogramas de la Figura 2.3.1 se aprecian dos picos relevantes. Uno con un tiempo de retención $t_r=5,5$ minutos y otro a $t_r=6,9$ minutos. A través del espectro de masas, realizado con un potencial de ionización por impacto electrónico de 70 eV, el primero fue identificado como el $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{SH}$ y el segundo permitió identificar al compuesto buscado.

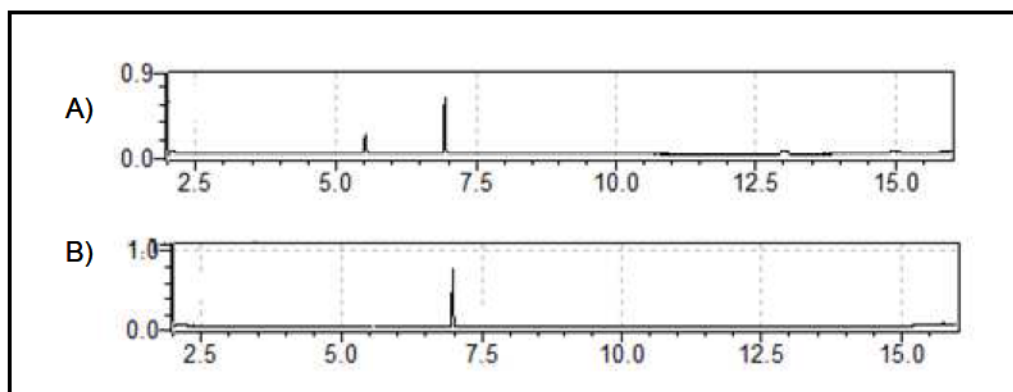


Figura 2.3.1. Cromatogramas obtenidos luego de la destilación fraccionada a presión reducida del $\text{CH}_3\text{OC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$. A) Extracto destilado a 53 °C. B) Extracto destilado a 61 °C.

El espectro de masas obtenido para el $\text{CH}_3\text{OC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$ se muestra en la Figura 2.3.2. Los picos más intensos coinciden con $m/z=15$, para el CH_3^+ , $m/z=75$, para el fragmento $\text{CH}_3\text{OC(S)}^+$, $m/z=108$ para el ión $\text{CH}_3\text{OC(S)SH}^+$, resultante de un reordenamiento, y el pico base $m/z=29$, asociado a los fragmentos CH_3CH_2^+ y HCO^+ . A $m/z=180$ se presenta el pico correspondiente al ión molecular M^+ .

En la Tabla 2.3.1 se muestran las asignaciones propuestas para todas las señales observadas con sus abundancias relativas. Algunos reordenamientos propuestos se pueden encontrar en el Anexo.

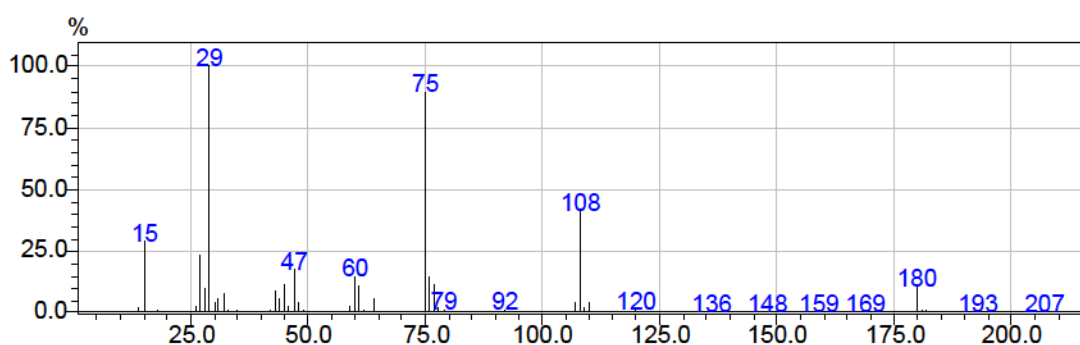


Figura 2.3.2. Espectro de masas obtenido para el $\text{CH}_3\text{OC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$, con un potencial de ionización de 70 eV.

Tabla 2.3.1. Fragmentos del espectro de masas del $\text{CH}_3\text{OC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$, medido a 70 eV.

m/z	Intensidad relativa (%)	Asignación propuesta
15	14,2	$[\text{CH}_3]^+$
26	0,7	$[\text{C}_2\text{H}_2]^+$
27	16,8	$[\text{C}_2\text{H}_3]^+$
28	4,1	CO^+
29	100,0	$[\text{CH}_3\text{CH}_2]^+ / [\text{HCO}]^+$
30	3,1	$[\text{CH}_2\text{O}]^+$
31	4,3	$[\text{CH}_3\text{O}]^+ *$
32	3,8	S^+
33	0,5	$[\text{SH}]^+ *$
41	0,3	$[\text{CHCO}]^+$
43	7,4	$[\text{CH}_3\text{CO}]^+$
44	3,3	$[\text{OCO}]^+ / [\text{CS}]^+$
45	8,5	$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}]^+ / [\text{OCOH}]^+ * / [\text{CSH}]^+ *$
46	2,0	$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]^+ * / [\text{CH}_2\text{S}]^+ *$
47	16,7	$[\text{CH}_3\text{S}]^+ *$
48	4,4	$[\text{CH}_3\text{SH}]^+ *$
49	0,9	$[\text{CH}_3^{34}\text{S}]^+ *$
59	2,0	$[\text{CH}_2\text{OCOH}]^+ *$
60	10,4	OCS^+
61	12,1	$[\text{OCSH}]^+ *$
62	1,1	$[\text{HOCSH}]^+ *$
75	91,7	$[\text{CH}_3\text{OC(S)}]^+ / [\text{CH}_2\text{OCSH}]^+ *$
76	11,7	$[\text{SCS}]^+ / [\text{CH}_3\text{OC(SH)}]^+ * / [\text{SC(O)O}]^+$
77	12,4	$[\text{SCSH}]^+ * / [\text{SC(O)OH}]^+ *$
78	1,8	$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSH}]^+ * / [\text{HOC(O)SH}]^+ *$
79	0,8	$[\text{SCS}^{34}\text{SH}]^+ * / [\text{SC}^{34}\text{SH}]^+ *$
103	1,0	$\text{CH}_3\text{OC(S)CH}_2\text{CH}_2^+$
107	5,3	$[\text{CH}_3\text{OC(S)S}]^+$
108	54,2	$[\text{CH}_3\text{OC(S)SH}]^+ *$

m/z	Intensidad relativa (%)	Asignación propuesta
110	5,3	$[\text{CH}_3\text{OC}(^{34}\text{S})\text{SH}]^+ * / [\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})^{34}\text{SH}]^+ *$
120	0,7	$[\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})]^+$
180	15,7	$[\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3]^+ (\text{M}^+)$
181	1,1	$(\text{M}+1)^+$ (7 contribuciones isotópicas posibles con ^{13}C , ^{33}S)
182	1,5	$[\text{CH}_3\text{OC}(^{34}\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3]^+ /$ $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})^{34}\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3]^+ (\text{M}+2)^+$

* Iones producidos por reordenamientos.

2.3.3. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear, RMN ^1H y ^{13}C

Se midieron los espectros de resonancia magnética nuclear para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, RMN ^1H y ^{13}C , usando CDCl_3 como solvente. El espectro RMN de protones que se muestra en la Figura 2.3.3 presenta tres señales. A campo alto se encuentra un triplete centrado en 1,34 ppm, que integra para tres hidrógenos, con una constante de acoplamiento $J=7,0$ Hz, correspondiente al CH_3 del grupo etoxi. Luego, en la zona central solapan dos señales, un singlete en 4,26 ppm, del grupo $\text{O}-\text{CH}_3$, y un cuatriplete centrado en 4,33 ppm, con $J=7,3$ Hz, que se asocia al CH_2 del grupo $\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$.

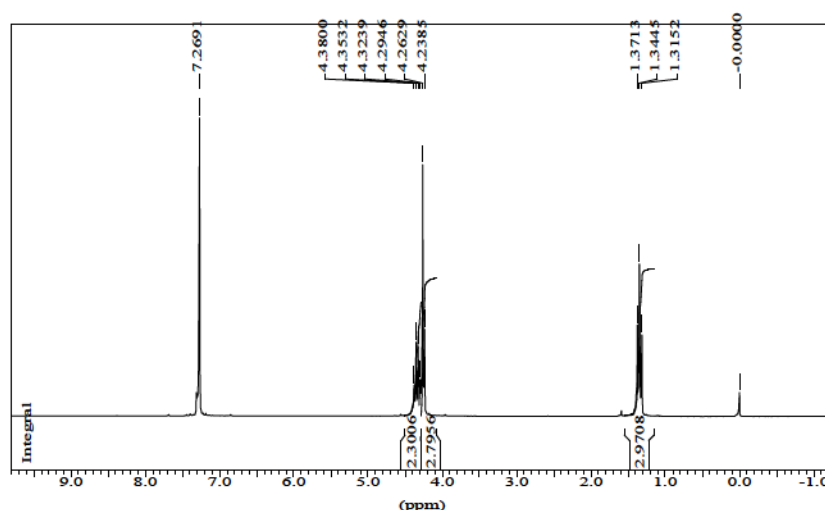


Figura 2.3.3. Espectro RMN de ^1H para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ en CDCl_3 .

En la Figura 2.3.4 se muestra el espectro RMN de ^{13}C para el compuesto y se observan las siguientes señales: a 14 ppm se ve el pico del CH_3 del grupo $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$, a 60 ppm se encuentra la señal del carbono del grupo metoxi (OCH_3) y a 64 ppm, la del grupo CH_2 . Finalmente, a campo bajo, están los picos de $\text{C}=\text{S}$ y $\text{C}=\text{O}$, a 204 y 163 ppm, respectivamente.

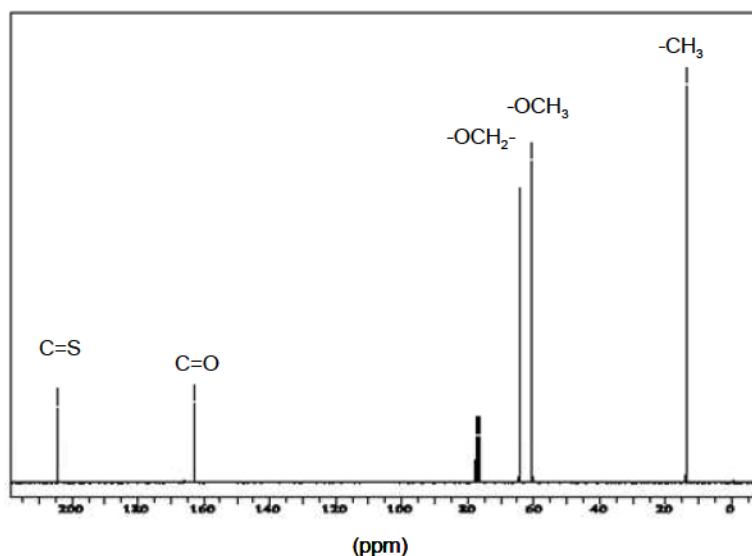


Figura 2.3.4. Espectro RMN de ^{13}C para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ en CDCl_3 .

2.3.4. Cálculos computacionales

De la misma manera que se trabajó con el análogo de isopropilo, se realizaron cálculos teóricos con métodos ab initio y de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) para el etanoato de metilxantógeno. De los barridos de energía potencial, se hallaron nuevamente 6 confórmeros que se identificaron como las formas más estables. En la Figura 2.3.5 se exponen los esquemas en 2 dimensiones y en la Figura 2.3.6 se muestran las estructuras en 3 dimensiones optimizadas con el programa Gaussian 03, utilizando la aproximación B3LYP con el conjunto de funciones base 6-311++G**. La terminología adoptada para nombrar a los confórmeros es la misma que se explicitó en la sección 2.2.4.

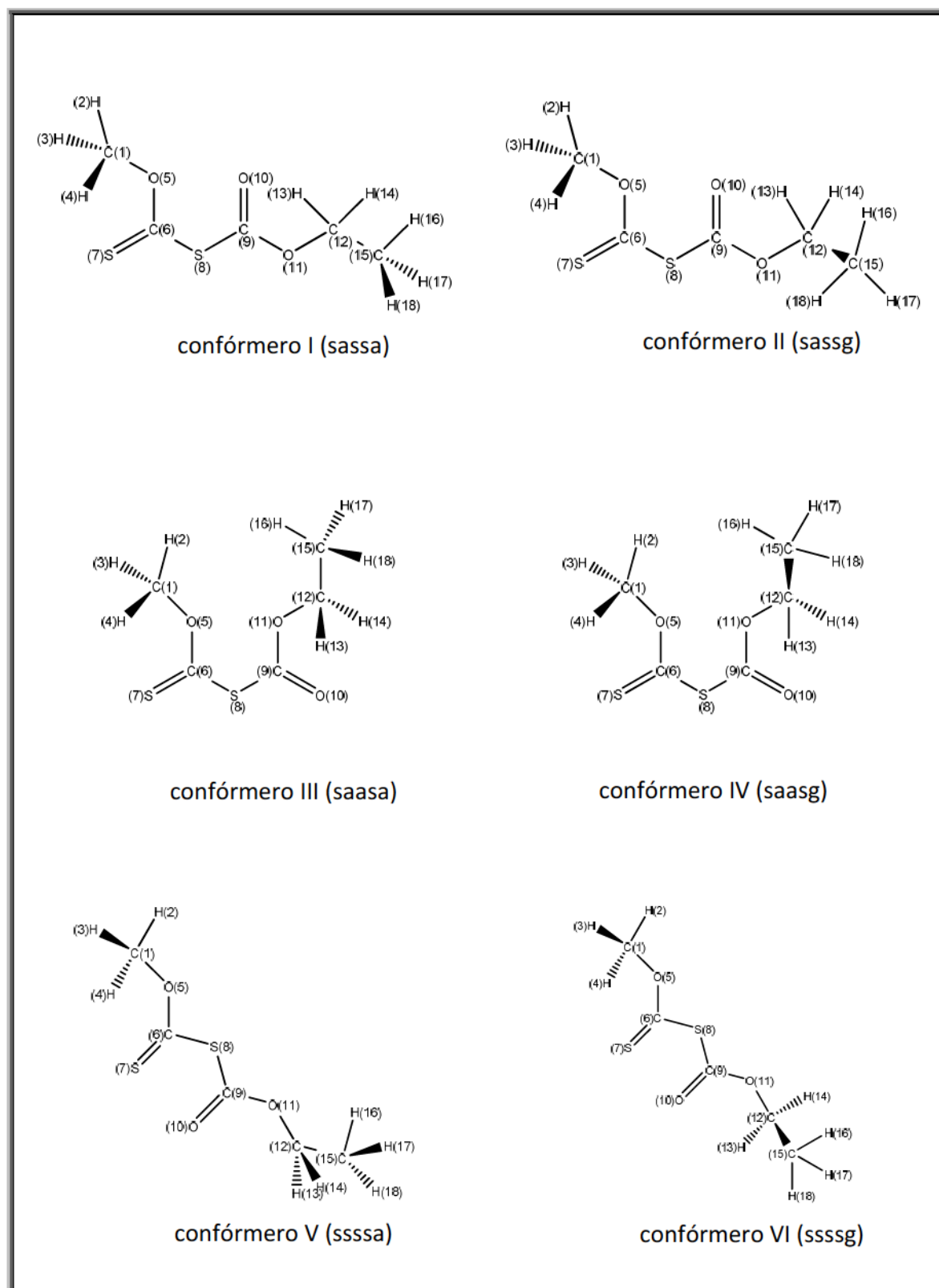


Figura 2.3.5. Representación esquemática de los conformeros más estables hallados para el etanoato de metilxantógeno.

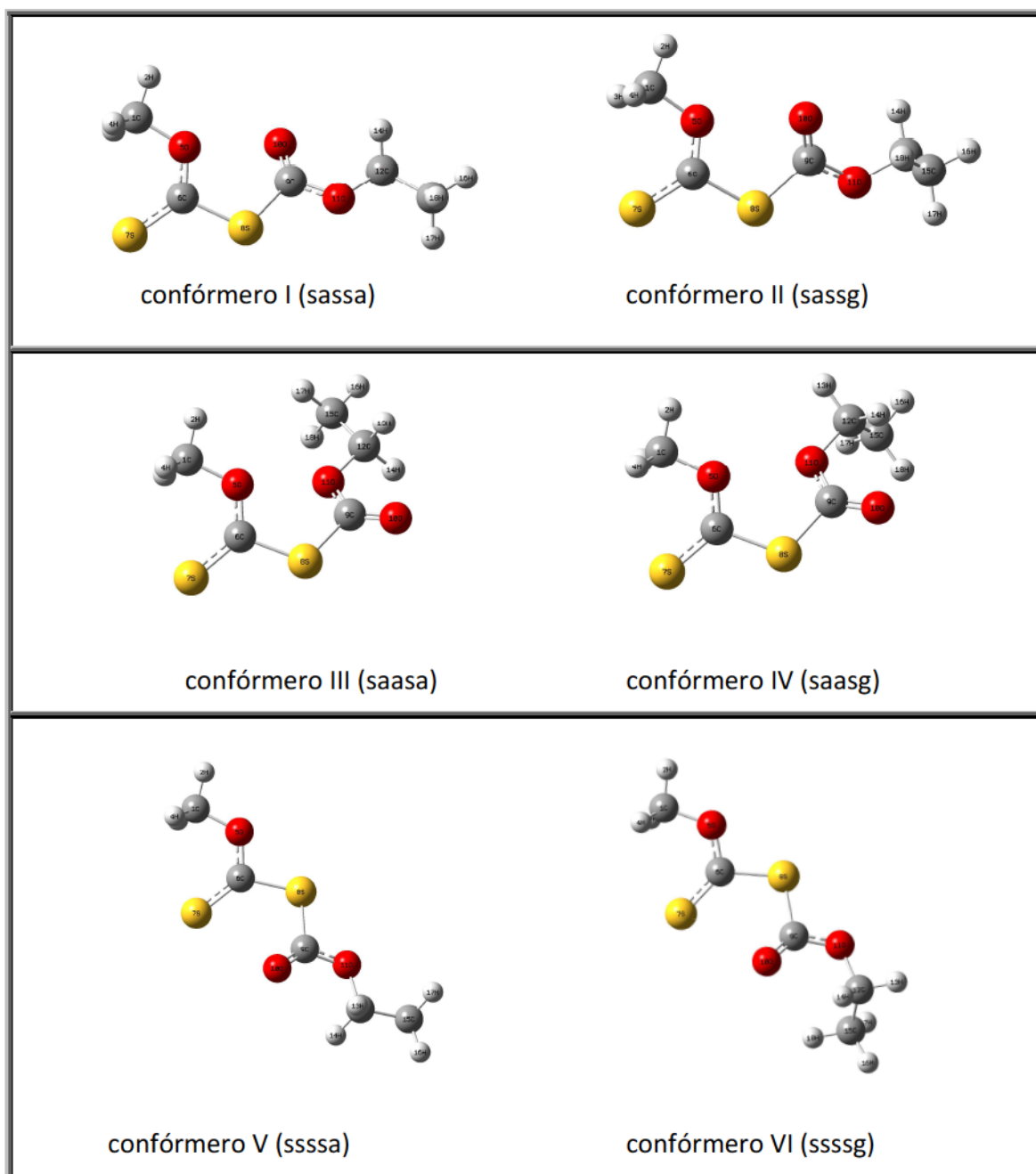


Figura 2.3.6. Conformeros más estables para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G**.

Se presentan, en la Tabla 2.3.2, los valores calculados para los ángulos de torsión de las geometrías optimizadas con tres métodos diferentes, HF, B3LYP y MP2, utilizando el conjunto de funciones base 6-31+G*. Las diferencias de energía planteadas allí no tienen en consideración la corrección del punto cero. Los ángulos de torsión de los 6 conformeros no difieren sustancialmente de las estructuras análogas

de isopropilo. Es decir, los conformeros más estables, según la predicción teórica, tienen geometrías similares para los dos compuestos, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ y $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$.

Tabla 2.3.2. Energías (en kcal/mol) y ángulos de torsión (en grados) calculados para los 6 conformeros estables del etanoato de metilxantógeno, según las geometrías optimizadas con los métodos B3LYP, HF y MP2, en combinación con las funciones base 6-311++G**.

	Confórmero I (sassa)			Confórmero II (sassg)			Confórmero III (saasa)		
	B3LYP	HF	MP2	B3LYP	HF	MP2	B3LYP	HF	MP2
τ [C(1)O(5)(C6)S(7)]	5,1	5,8	7,9	5,1	5,9	7,9	3,5	4,0	6,7
τ [S(7)C(6)S(8)C(9)]	-159,6	-155,2	-124,8	-159,0	-154,9	-124,9	-160,1	-154,6	-132,7
τ [C(6)S(8)C(9)O(10)]	15,9	16,7	12,0	15,6	17,1	12,0	-161,4	-156,1	-163,5
τ [O(10)C(9)O(11)C(12)]	2,5	2,0	2,8	3,4	1,8	4,8	1,9	2,3	2,7
τ [C(9)O(11)C(12)C(15)]	177,9	179,0	178,5	$\pm 84,9$	$\pm 86,0$	$\pm 79,3$	180,0	180,0	178,1
ΔE (Kcal/mol)	0,00	0,00	0,01	0,47	0,65	0,00	1,42	1,25	0,80

	Confórmero IV (saasg)			Confórmero V (ssssa)			Confórmero VI (ssssg)		
	B3LYP	HF	MP2	B3LYP	HF	MP2	B3LYP	HF	MP2
τ [C(1)O(5)(C6)S(7)]	3,4	4,0	6,3	3,0	1,6	3,5	3,0	1,7	3,5
τ [S(7)C(6)S(8)C(9)]	-160,5	-154,5	-131,2	27,5	29,4	43,4	28,9	29,6	43,1
τ [C(6)S(8)C(9)O(10)]	-162,3	-156,8	-165,4	18,0	21,3	14,5	19,1	21,8	16,5
τ [O(10)C(9)O(11)C(12)]	1,5	2,4	-0,2	2,2	1,6	3,1	1,8	1,3	0,5
τ [C(9)O(11)C(12)C(15)]	$\pm 87,0$	$\pm 86,3$	$\pm 82,5$	178,1	179,4	179,4	$\pm 86,4$	$\pm 85,2$	$\pm 81,2$
ΔE (Kcal/mol)	1,75	1,83	0,92	1,40	2,32	0,53	1,82	2,92	0,50

También se calcularon las frecuencias vibracionales y las intensidades IR y Raman, además de las poblaciones relativas para cada confórmero. Como se puede ver en la Tabla 2.3.3, los resultados son distintos a los obtenidos para el etanoato de isopropilxantógeno. Para este caso, las diferencias de estabilidad entre los pares de confórmeros III-IV y el V-VI con respecto al par I-II son más marcadas, lo que se refleja en su contribución poblacional.

De la misma manera que se expresó anteriormente, se analizaron las absorciones más intensas que se predicen en los cálculos teóricos, como se detalla en la Tabla 2.3.4. Allí se presentan los modos vibracionales más importantes calculados para los espectros IR de los 6 confórmeros estables, $\nu\text{C=O}$, $\nu\text{C=S}$ y $\nu\text{C-O}$. Nuevamente, para un mismo modo vibracional de cada par de confórmeros que difieren solamente en el ángulo de torsión $\tau[\text{C}(9)\text{O}(11)\text{C}(12)\text{C}(15)]$ se calculan diferencias en números de ondas inferiores a 2 cm^{-1} . Por lo tanto, se presume que estas bandas no llegarían a resolverse en los espectros que se tomaron experimentalmente (FTIR y Raman en fase líquida) y se los agrupa en los pares antes mencionados, I-II, III-IV y V-VI.

Como inicialmente se hicieron los mismos cálculos con otro conjunto de funciones base, 6-31+G*, también se calcularon las poblaciones relativas con esta aproximación. En este caso, se encontró que las poblaciones relativas son $\%(\text{I+II})=81,7$, $\%(\text{III+IV})=10,8$ y $\%(\text{V+VI})=7,5$. Con lo cual se descarta que en las diferencias observadas con su análogo isopropílico pueda haber un efecto debido a la base utilizada.

2.3.5. Espectroscopia FTIR

Se midieron los espectros FTIR en fase líquida del $\text{CH}_3\text{OC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$, con una resolución de 1 cm^{-1} y 64 scans, en la zona de 4000 a 400 cm^{-1} utilizando el detector criogénico MCTB con ventanas de KBr y en la zona de 600 a 180 cm^{-1} con ventanas de polietileno y el detector DTGS.

La Figura 2.3.7 muestra la comparación entre el espectro experimental medido entre 4000 y 400 cm^{-1} y el modelado teóricamente, considerando el peso relativo de los confórmeros más importantes. En la zona del espectro correspondiente al modo vibracional $\nu\text{C=O}$, se detectan 3 absorciones, a 1782 , 1751 y 1719 cm^{-1} que, partiendo de un análisis similar al realizado para el etanoato de isopropilxantógeno, fueron asignadas a los pares de confórmeros V-VI, I-II y III-IV, respectivamente (Figura 2.3.8).

A partir de los cálculos realizados, la diferencia en números de ondas para el enlace C=O se predice de $\Delta\nu=+10\text{ cm}^{-1}$ entre el confórmero V y el I, y de $\Delta\nu=-29\text{ cm}^{-1}$ entre el confórmero III y el I. Los respectivos valores experimentales obtenidos del espectro en fase líquida son $\Delta\nu=+30\text{ cm}^{-1}$ y $\Delta\nu=-32\text{ cm}^{-1}$.

Tabla 2.3.3. Funciones termodinámicas y poblaciones relativas para los conformeros más estables del $\text{CH}_3\text{OC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$, a 298 K, calculadas con la aproximación B3LYP/6-311++G**.

Funciones termodinámicas (Kcal/mol) 298 K		% Poblacional	
$\Delta E_{\text{I-I}}$	0,00	48,2	83,3
$\Delta H_{\text{I-I}}$	0,00		
$\Delta G_{\text{I-I}}$	0,00		
$\Delta E_{\text{II-I}}$	0,52	35,1	
$\Delta H_{\text{II-I}}$	0,46		
$\Delta G_{\text{II-I}}$	0,60		
$\Delta E_{\text{III-I}}$	1,36	6,0	11,4
$\Delta H_{\text{III-I}}$	1,36		
$\Delta G_{\text{III-I}}$	1,23		
$\Delta E_{\text{IV-I}}$	1,75	5,4	
$\Delta H_{\text{IV-I}}$	1,70		
$\Delta G_{\text{IV-I}}$	1,71		
$\Delta E_{\text{V-I}}$	1,52	3,3	5,4
$\Delta H_{\text{V-I}}$	1,49		
$\Delta G_{\text{V-I}}$	1,59		
$\Delta E_{\text{VI-I}}$	2,09	2,1	
$\Delta H_{\text{VI-I}}$	1,99		
$\Delta G_{\text{VI-I}}$	2,27		

La zona del espectro donde se encuentran las señales debidas a los modos $\nu\text{C=O}$ y $\nu\text{C=S}$, entre 1500 y 800 cm^{-1} , se muestra en la Figura 2.3.9. La superposición de absorciones en esa zona no permite diferenciar conformaciones, por lo que las bandas propuestas se asignan a las dos estructuras mayoritarias. La banda asignada a $\nu\text{C=S}$, a 1044 cm^{-1} , presenta un hombro a 1022 cm^{-1} que podría corresponder a los conformeros III y IV.

En la zona baja del espectro las señales más intensas que se observan son: $\nu_{\text{as}}(\text{S-C-S})$, $\delta\text{OCH}_2\text{CH}_3$ y $\delta(\text{S-C=O})$. En la Figura 2.3.10 se muestra la comparación entre el espectro experimental y teórico en esta región. Todas las absorciones registradas en los espectros vibracionales se listan en la Tabla 2.3.5.

Tabla 2.3.4. Absorciones IR más intensas para los 6 confórmeros de menor energía del $\text{CH}_3\text{OC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$, calculadas con la aproximación B3LYP/6-311++G**. Para la evaluación de las intensidades se ha tenido en cuenta el coeficiente de extinción teórico y las poblaciones relativas de los confórmeros a 25 °C.

Nro de ondas (cm^{-1})	Intensidad IR	Asignación
1815,5	1	$\nu\text{C=O}$ (V)
1813,4	<1	$\nu\text{C=O}$ (VI)
1805,1	20	$\nu\text{C=O}$ (I)
1803,8	13	$\nu\text{C=O}$ (II)
1776,2	5	$\nu\text{C=O}$ (III)
1774,0	4	$\nu\text{C=O}$ (IV)
1285,2	24	$\nu(\text{O-C})$ [O-C(S)] (I)
1284,7	16	$\nu(\text{O-C})$ [O-C(S)] (II)
1281,5	5	$\nu(\text{O-C})$ [O-C(S)] (IV)
1280,9	6	$\nu(\text{O-C})$ [O-C(S)] (III)
1255,6	1	$\nu(\text{O-C})$ [O-C(S)] (VI)
1254,6	1	$\nu(\text{O-C})$ [O-C(S)] (V)
1170,3	2	$\nu(\text{O-C})$ [O-C(O)] (III)
1157,9	3	$\nu(\text{O-C})$ [O-C(O)] (IV)
1158,5	2	$\nu(\text{O-C})$ [O-C(O)] (V)
1153,9	41	$\nu(\text{O-C})$ [O-C(O)] (I)
1146,7	1	$\nu(\text{O-C})$ [O-C(O)] (VI)
1139,4	23	$\nu(\text{O-C})$ [O-C(O)] (II)
1072,4	3	$\nu\text{C=S}$ (V)
1069,7	2	$\nu\text{C=S}$ (VI)
1063,6	4	$\nu\text{C=S}$ (III)
1061,9	48	$\nu\text{C=S}$ (I)
1061,4	5	$\nu\text{C=S}$ (IV)
1060,2	35	$\nu\text{C=S}$ (II)

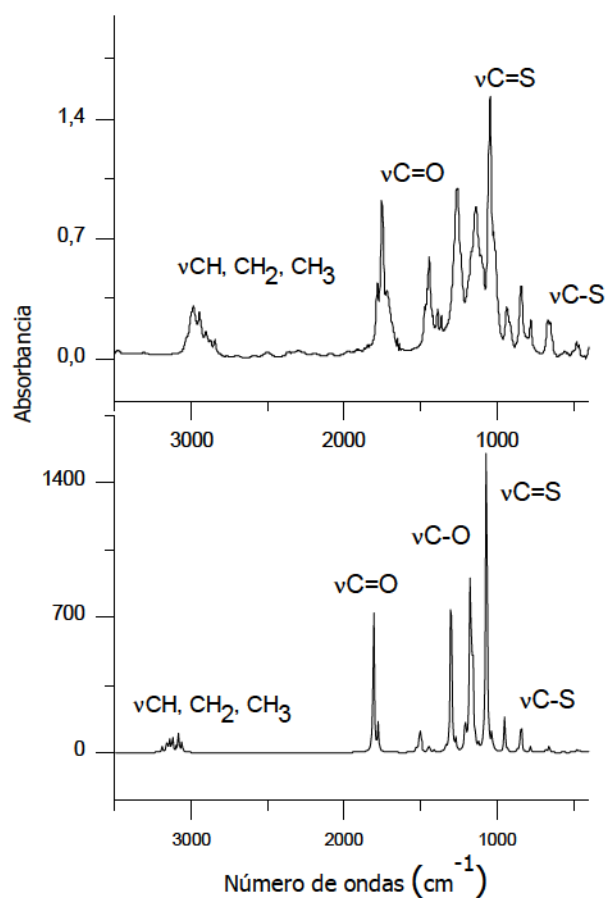


Figura 2.3.7. Espectros IR del $\text{CH}_3\text{OC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$ en la región espectral de 4000 a 400 cm^{-1} . Arriba: Experimental, en fase líquida. Abajo: Teórico, calculado con la aproximación B3LYP/6-311++G**.

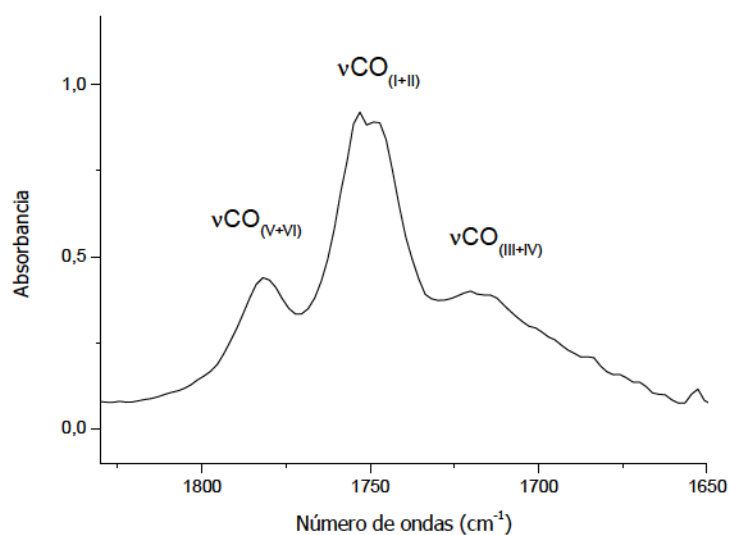


Figura 2.3.8. Espectro FTIR del $\text{CH}_3\text{OC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$ en la región espectral de 1850 a 1650 cm^{-1} , zona correspondiente a la vibración del enlace C=O .

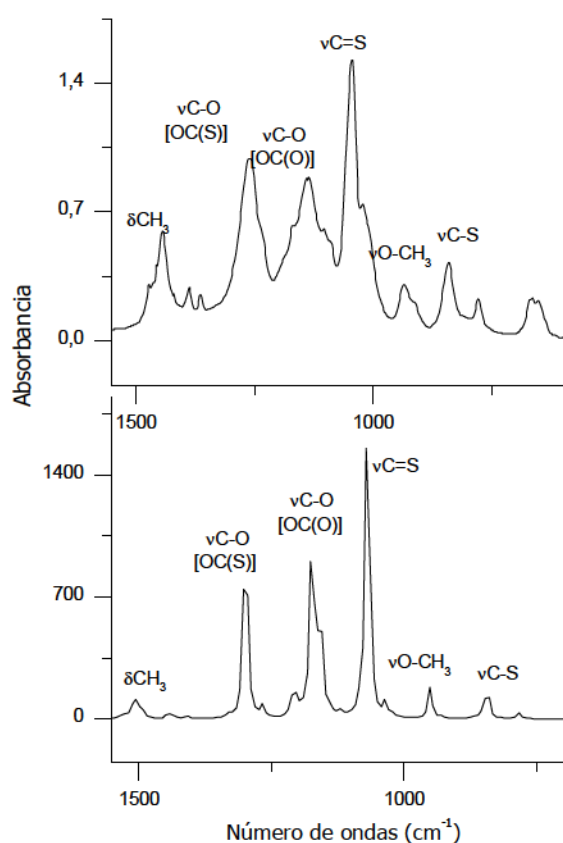


Figura 2.3.9. Espectros IR del $\text{CH}_3\text{OC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$ en la región espectral de 1550 a 600 cm^{-1} . Arriba: Experimental en fase líquida. Abajo: Teórico, calculado con la aproximación B3LYP/6-311++G**.

Figura 2.3.10. Espectros IR del $\text{CH}_3\text{OC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$ en la región espectral de 600 a 180 cm^{-1} . Arriba: Experimental en fase líquida. Abajo: Teórico, calculado con la aproximación B3LYP/6-311++G**.

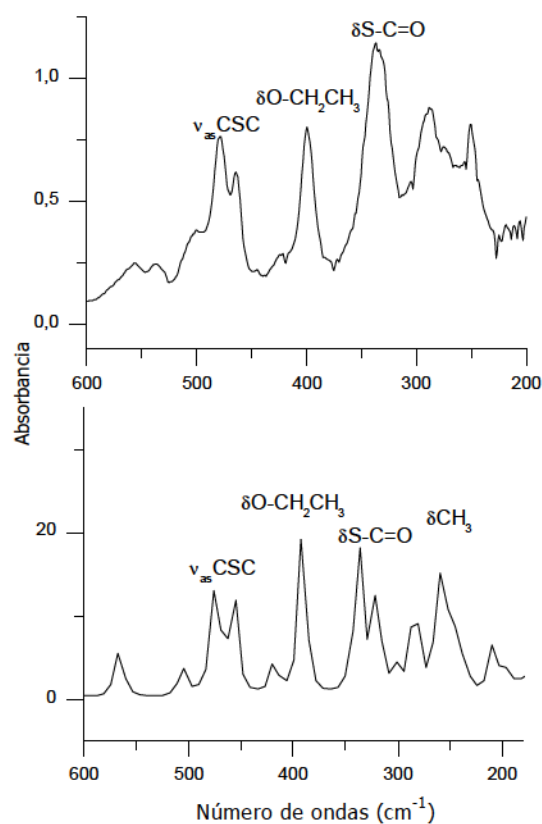


Tabla 2.3.5. Números de ondas experimentales y calculados para el $\text{CH}_3\text{OC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$.

Experimental			Teórico B3LYP/ 6-311++G**			Asignación propuesta
FTIR líquido	FTIRaman líquido	Matriz de Ar	ν (cm^{-1})	I_{IR}	I_{Raman}	
3034	3031		3166,8	1	32	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)_{\text{metilo (I+II)}}$
2983	2968		3106,3 3103,4	4	51	$\nu_{\text{s en fase}}(\text{CH}_3)_{\text{metilo (I-IV)}}$
2945	2946		3096,9 3098,2	1	43	$\nu_{\text{s en fase}}(\text{CH}_3)_{\text{etilo (I-IV)}}$
2904	2899		3079,5	2	30	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)_{\text{(I+II)}}$
2872	2872		3059,0 3054,0	8	80	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)_{\text{(I+II)}}$
2845	2846		3039,9 3037,6	2	100	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)_{\text{etilo (I+II)}}$
2762	2763					$\nu(\text{C=O})_{\text{(I)}} + \nu(\text{O-CH}_2\text{-CH}_3)_{\text{(II)}}$
1782	1781 ^a		1815,5 1813,4	2	<1	$\nu(\text{C=O})_{\text{(V+VI)}}$
1751	1750	{ 1763,1 1761,7 1760,4 1758,0	1805,1 1803,8	33	2	$\nu(\text{C=O})_{\text{(I+II)}}$
1719	1717 ^a	{ 1743,4 1741,1	1776,2 1774,0	9	1	$\nu(\text{C=O})_{\text{(III+IV)}}$
1472	1474	1481	1488,2	4	2	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{etilo (I+II)}}$ scissoring
1444	1445	{ 1451,3 1449,6 1448,8 1446,1 1445,0	1479,7 1477,3 1479,2 1476,8	6	5	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{metilo (I+II)}}$ wagging $\delta(\text{CH}_3)_{\text{metilo (I+II)}}$ scissoring
1258	1258	{ 1264,6 1263,3	1284,7 1285,2	40	2	$\nu(\text{C-O})_{\text{(I+II)}}$ [O-C(S)]
1138	1130	1143,8	1153,9	41	1	$\nu(\text{C-O})_{\text{(I)}}$ [O-C(O)]

Experimental			Teórico B3LYP/ 6-311++G**			Asignación propuesta
FTIR líquido	FTIRaman líquido	Matriz de Ar	ν (cm^{-1})	I_{IR}	I_{Raman}	
		$\begin{cases} 1130,8 \\ 1128,2 \end{cases}$	1139,4	24	1	$\nu(\text{C-O})_{(\text{II})}$ [O-C(O)]
1044	1044	$\begin{cases} 1065,5 \\ 1062,6 \\ 1054,9 \end{cases}$	$\begin{cases} 1061,9 \\ 1060,2 \end{cases}$	83	9	$\nu(\text{C=S})_{(\text{I+II})}$
1010	1008		1025,6	4	1	$\nu(\text{O-CH}_2\text{-CH}_3)_{(\text{II})}$
935	935	962,0	941,3	8	11	$\nu(\text{O-CH}_3)_{(\text{I+II})}$
913		$\begin{cases} 960,0 \\ 952,6 \end{cases}$	$\begin{cases} 940,9 \end{cases}$			
779	779		$\begin{cases} 845,5 \\ 841,2 \end{cases}$	6	2	$\nu(\text{S-C})_{(\text{I+II})}$
557	573		$\begin{cases} 657,8 \\ 658,0 \end{cases}$	2	3	$\delta(\text{O-C=S})_{(\text{I+II})}$
537	540		$\begin{cases} 565,8 \\ 565,2 \end{cases}$	<1	1	$\delta_{\text{oop}}(\text{C=S})_{(\text{I+II})}^b$
499	508		$\begin{cases} 506,6 \\ 500,7 \end{cases}$	<1	2	$\nu_{\text{S}}\text{C-S-C}_{(\text{I+II})}$
479	477		469,7	1	2	$\nu_{\text{as}}\text{C-S-C}_{(\text{II})}$
464	464		453,0	1	2	$\nu_{\text{as}}\text{C-S-C}_{(\text{I})}$
399	393		390,9	1	<1	$\delta(\text{O-C-C})_{\text{etilo (I)}}$
335	327		$\begin{cases} 337,5 \\ 319,0 \end{cases}$	2	2	$\delta(\text{S-C=O})_{(\text{I+II})}$
289	287		282,0	<1	<1	$\tau(\text{CH}_3\text{-O-C=S})_{(\text{III})}$
249	250		258,0	<1	1	$\tau(\text{CH}_3\text{-O-C=S})_{(\text{I})}$

^a Absorciones observadas sólo en el espectro Raman tomado con el equipo Horiba Jobin Yvon T64000.

^b Deformación fuera del plano

2.3.6. Espectroscopia Raman

Se midieron los espectros FTIRaman en fase líquida del etanoato de metilxantógeno (Figura 2.3.11) con resolución de 4 cm^{-1} y 1000 barridos. Se evaluaron

con la asistencia de los espectros calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G**. Además, se compararon con los resultados hallados para $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ y $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$.

Las asignaciones propuestas para las bandas encontradas se presentan en la Tabla 2.3.5. De la misma manera que ocurriera con el compuesto análogo, el espectro experimental concuerda con el modelado por los cálculos teóricos. Las diferencias observadas resultan esperables debido a las interacciones en la fase líquida.

Las bandas de mayor intensidad se encuentran entre 3031 y 2846 cm^{-1} , la zona correspondiente a los modos νCH_3 y νCH_2 . Otras bandas importantes son $\delta(\text{CH}_3)_{\text{metilo}}$, a 1445 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{S})$ a 1044 cm^{-1} y $\nu(\text{O}-\text{CH}_3)$ a 935 cm^{-1} .

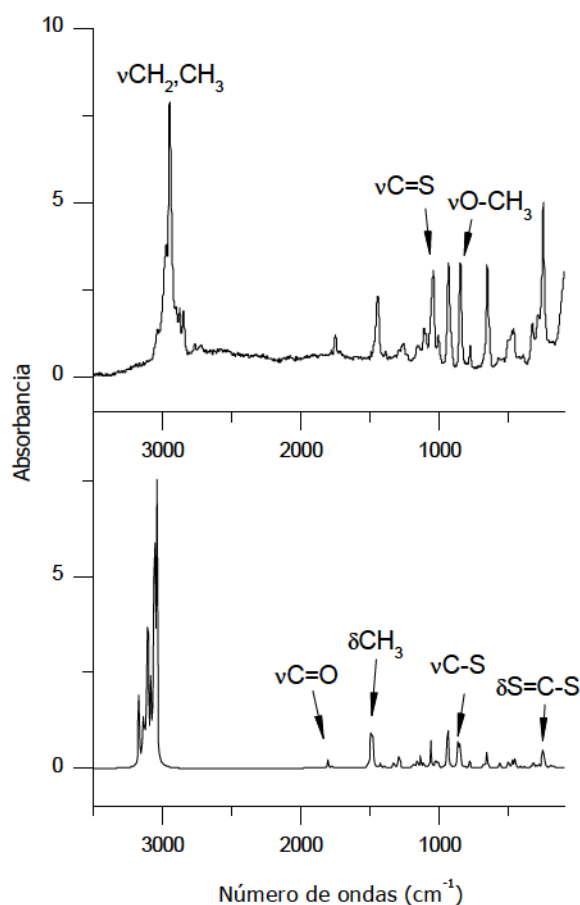


Figura 2.3.11. Espectros Raman del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ en la región de 3500 a 100 cm^{-1} . Arriba: Experimental en fase líquida. Abajo: Teórico, calculado con la aproximación B3LYP/6-311++G**.

2.3.7. Espectroscopia FTIR en matrices de gases inertes

También se midió el espectro FTIR del $\text{CH}_3\text{OC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$ en matriz de Ar mediante el sistema de depósito por pulsos. Para ello, se colocó una gota del compuesto en un balón de un litro, que luego se llenó con 500 torr de Ar. El vapor en equilibrio con el líquido del $\text{CH}_3\text{OC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$ se deposita en cada pulso, junto con el gas noble, sobre una ventana enfriada a 16 K. El etanoato de metilxantógeno es ligeramente más volátil que el de isopropilo, lo que permitió realizar depósitos más abundantes y mejoró la calidad de los espectros.

En especial, para la absorción debida al modo $\nu\text{C-O}$, se logra percibir que, mientras en los espectros de fase líquida sólo se visualiza una banda ancha (centrada en 1138 cm^{-1} y 1130 cm^{-1} , para IR y Raman, respectivamente), en el espectro de matriz se logran definir distintas bandas, a $1143,8\text{ cm}^{-1}$ y $1130,8/1128,3\text{ cm}^{-1}$, con una diferencia en $\Delta\nu=13,0\text{ cm}^{-1}$. Estas señales fueron propuestas para las correspondientes absorciones de los confórmeros I y II, ya que concuerda con la predicción de los espectros calculados, donde existiría una diferencia de $\Delta\nu=14,5\text{ cm}^{-1}$ entre ambos ($1153,9\text{ cm}^{-1}$ para el confórmero I y $1139,4\text{ cm}^{-1}$ para el confórmero II). Nuevamente, se encuentra que este modo fundamental es el más sensible al cambio conformacional al pasar de la forma I a la forma II.

Con respecto al análisis de la zona carbonílica, sólo se llegan a ver dos bandas, una a $1763,1/1758,0\text{ cm}^{-1}$ y otra a $1743,4/1741,1\text{ cm}^{-1}$, que fueron asignadas a los pares de confórmeros I-II y III-IV, respectivamente. Según los cálculos computacionales realizados, se esperan poblaciones relativas de 83% y 11%, para los confórmeros I-II y III-IV, respectivamente. Resulta razonable suponer que los confórmeros V-VI no lleguen a observarse en el espectro IR de la matriz, en el que se refleja la composición de la fase gaseosa.

Como ya se explicó, se propone que la banda carbonílica observada a 1782 cm^{-1} en los espectros FTIR de fase líquida podría corresponder a los confórmeros V-VI, que posiblemente serían más estables en este estado como consecuencia de las fuerzas intermoleculares.

2.3.8. Fotoquímica en matrices de gases inertes

La matriz depositada se irradió con luz UV-visible de amplio espectro y se registraron los espectros IR a distintos tiempos de irradiación. Se midió en la región entre 4000 y 400 cm^{-1} , con una resolución de $0,5\text{ cm}^{-1}$ y 128 barridos. Desde los primeros 10 segundos de irradiación se hace evidente la aparición de bandas características de los productos de descomposición CO_2 ,⁴⁰ CS_2 ,^{45, 46} y OCS ^{42, 44} (Figura 2.3.13). Como se observa en la Figura 2.3.13, se detecta OCS en el espectro de tiempo

cero, proveniente de la descomposición térmica que ocurre en el balón antes del depósito. Puede apreciarse cómo el OCS generado por fotólisis denota claramente algún tipo de complejación.

Lo más destacado de los espectros IR tomados luego de la irradiación es la aparición de absorciones a $1800,5/1797,8/1795,5/1793,0\text{ cm}^{-1}$ y a $1110,0/1107,7/1106,2/1103,5\text{ cm}^{-1}$, cuya intensidad aumenta con el tiempo de fotólisis. Estas absorciones fueron asignadas a los modos $\nu\text{C=O}$ y $\nu\text{C-O}$ de la sustancia $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)SH}$. La formación de esta especie parecería ser la vía más relevante de la fotólisis. Se analizó la cinética de estas bandas y otras relacionadas, que se listan en la Tabla 2.3.6 junto con las asignaciones propuestas. En simultáneo, se hallaron las absorciones a $1718,0\text{ cm}^{-1}$, $1239,6\text{ cm}^{-1}$ y $1183,0/1179,0/1169,4\text{ cm}^{-1}$ que se asociaron a formaldehído, $\text{CH}_2=\text{O}$, por comparación con los datos de bibliografía.⁵¹ En las Figuras 2.3.14 y 2.3.15 se muestran los espectros FTIR antes y después de la fotólisis en las zonas en las que se observan los productos mencionados.

En base al análisis precedente, y considerando lo observado en casos similares para compuestos calcogenilcarbonílicos que poseen grupos CH_3 ,⁵² se propone para la fotólisis el mecanismo que se esquematiza en la Figura 2.3.16. No se encontró ninguna banda en la zona de 1280 cm^{-1} , que pueda atribuirse a la molécula CS, pero esta especie no resulta fácilmente observable en IR, debido a la débil intensidad de la señal.⁵³

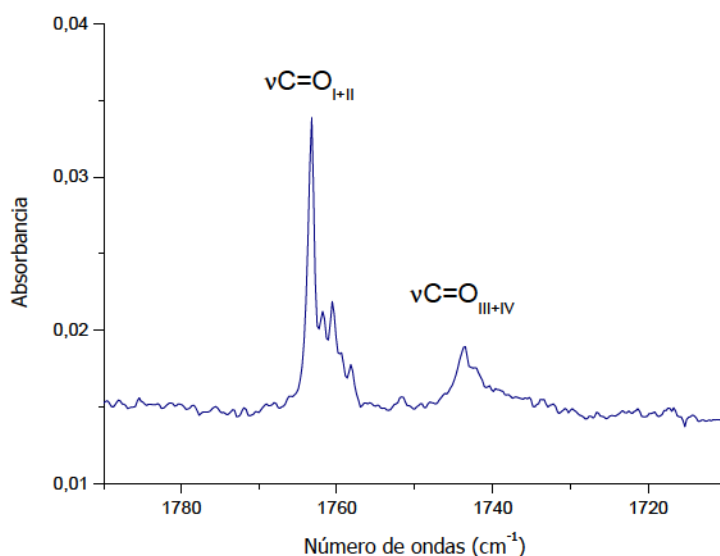


Figura 2.3.12. Espectro FTIR del $\text{CH}_3\text{OC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$ en matriz de Ar, en la región entre 1800 y 1650 cm^{-1} .

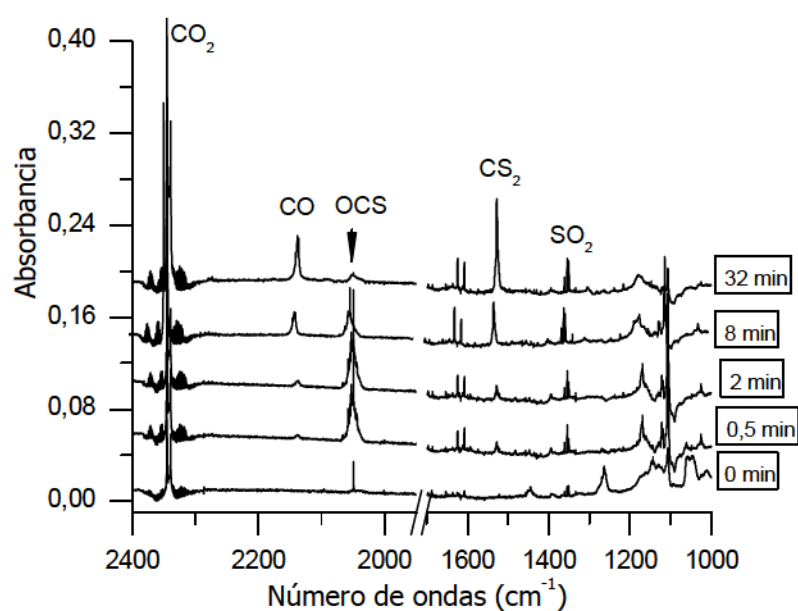


Figura 2.3.13. Espectros FTIR de la matriz de Ar conteniendo $\text{CH}_3\text{OC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$, en las regiones entre 2400/2000 y 1700/1000 cm^{-1} , luego de distintos tiempos de irradiación.

Tabla 2.3.6. Números de ondas y asignaciones propuestas para las absorciones IR que aparecen como producto de la irradiación de la matriz de Ar conteniendo $\text{CH}_3\text{OC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$.

Matriz de Ar	Asignación		Números de ondas reportados previamente
$\nu [\text{cm}^{-1}]$	molécula	Modo vibracional	$\nu [\text{cm}^{-1}]$
$\left\{ \begin{array}{l} 2346,3 \\ 2340,2 \end{array} \right.$	CO_2	$\nu_{\text{as}}(\text{O}=\text{C}=\text{O})$	$\left\{ \begin{array}{l} 2344,7^a \\ 2339,1 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} 2141,0 \\ 2138,2 \\ 2136,6 \end{array} \right.$			
$\left\{ \begin{array}{l} 2057,5 \\ 2056,1 \\ 2054,9 \end{array} \right.$	OCS	$\nu\text{C}=\text{O}$	2049,3 ^c
2052,7			
2049,7			
2046,9			
2044,3			

Matriz de Ar	Asignación		Números de ondas reportados previamente
ν [cm^{-1}]	molécula	Modo vibracional	ν [cm^{-1}]
$\left\{ \begin{array}{l} 1800,5 \\ 1797,8 \\ 1795,6 \\ 1793,0 \end{array} \right.$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)SH}$	$\nu\text{C=O}$	Este trabajo
1718,0	CH_2O	$\nu\text{C=O}$	1742,0 ^d
$\left\{ \begin{array}{l} 1533,8 \\ 1532,3 \\ 1531,0 \\ 1527,6 \\ 1524,2 \\ 1521,2 \end{array} \right.$	CS_2	$\nu_{\text{as}}(\text{S=C=S})$	1528,6 ^d
$\left\{ \begin{array}{l} 1355,2 \\ 1354,0 \end{array} \right.$	SO_2	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\left\{ \begin{array}{l} 1355,6_e \\ 1355,1 \end{array} \right.$
1351,2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)SH}$	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{wagging}}$	Este trabajo
1334,0	SO_2	$\nu_{\text{as}}(^{34}\text{SO}_2)$	$\left\{ \begin{array}{l} 1339,6_e \\ 1335,1 \end{array} \right.$
1239,6	CH_2O	$\delta(\text{H-C-O})$	1245,1 ^f
1216,5	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)SH}$	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{twisting}}$	Este trabajo
$\left\{ \begin{array}{l} 1183,0 \\ 1179,0 \\ 1169,4 \end{array} \right.$	CH_2O	$\nu\text{C-O}$	1168,0 ^f
$\left\{ \begin{array}{l} 1123,4 \\ 1122,3 \\ 1121,3 \\ 1120,5 \\ 1119,5 \\ 1118,4 \end{array} \right.$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)SH}$	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{rocking}}$	Este trabajo

Matriz de Ar	Asignación		Números de ondas reportados previamente
ν [cm^{-1}]	molécula	Modo vibracional	ν [cm^{-1}]
$\left\{ \begin{array}{l} 1110,0 \\ 1107,7 \\ 1106,2 \\ 1103,5 \end{array} \right.$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)SH}$	$\nu\text{C-O}$ [O-C(O)]	Este trabajo
$\left\{ \begin{array}{l} 1025,7 \\ 1024,0 \end{array} \right.$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)SH}$	ν (C-O) [O-CH ₂]	este trabajo
$\left\{ \begin{array}{l} 843,6 \\ 841,9 \end{array} \right.$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)SH}$	δ (C-S-H)	este trabajo
$\left\{ \begin{array}{l} 663,6 \\ 661,9 \end{array} \right.$	CO_2	δ (O=C=O)	$\left\{ \begin{array}{l} 663,8 \\ 663,5^a \\ 662,0 \end{array} \right.$

^a Referencia 40. ^b Referencias 41. ^c Referencias 42,43 y 44. ^d Referencias 45 y 46.

^e Referencia 54. ^f Referencia 51.

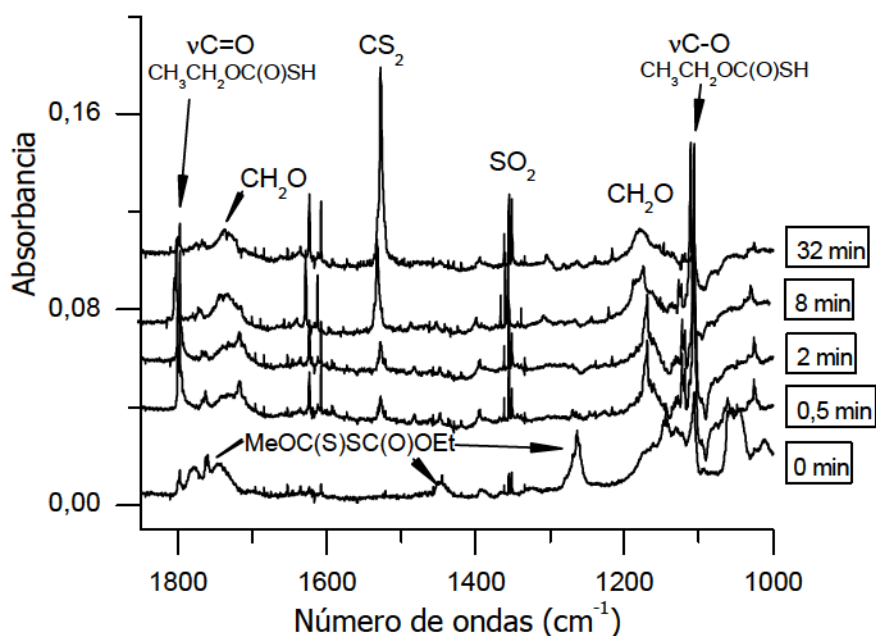


Figura 2.3.14. Espectros FTIR de la matriz de Ar conteniendo $\text{CH}_3\text{OC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$, en la región entre 1850 y 1000 cm^{-1} , luego de distintos tiempos de irradiación.

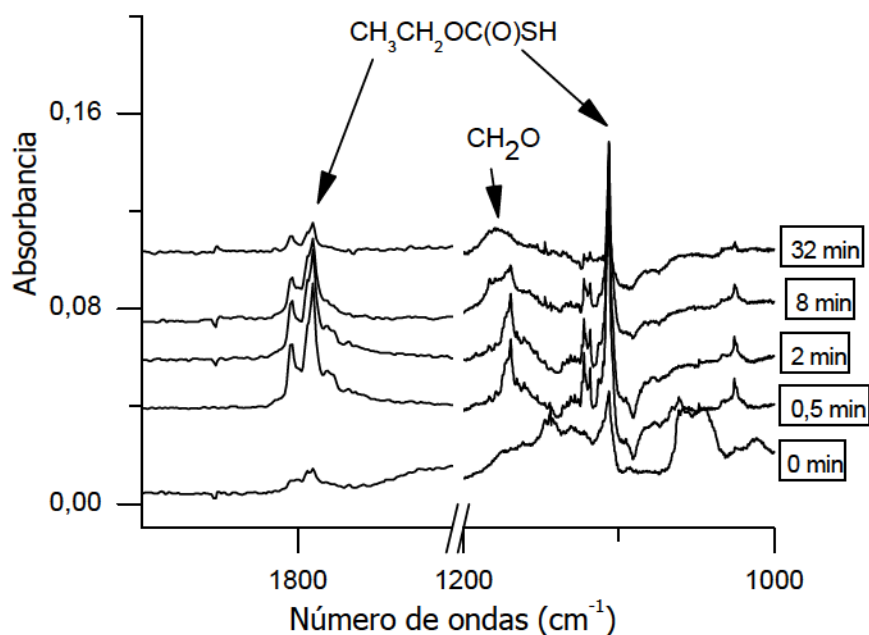


Figura 2.3.15. Espectros FTIR de la matriz de Ar conteniendo $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, en las regiones entre $1850/1750\text{ cm}^{-1}$ y $1200/1000\text{ cm}^{-1}$, luego de distintos tiempos de irradiación.

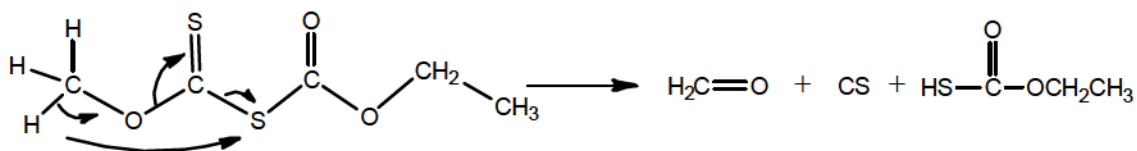


Figura 2.3.16. Mecanismo principal propuesto para la fotólisis del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$ en matriz de Ar.

2.3.9. Espectroscopia UV-visible

Se midieron los espectros UV-visible del etanoato de metilxantógeno en solución, utilizando solventes de diferente polaridad. Se realizaron medidas en CCl_4 , éter etílico, CH_3CN y metanol, como se puede ver en la Figura 2.3.17.

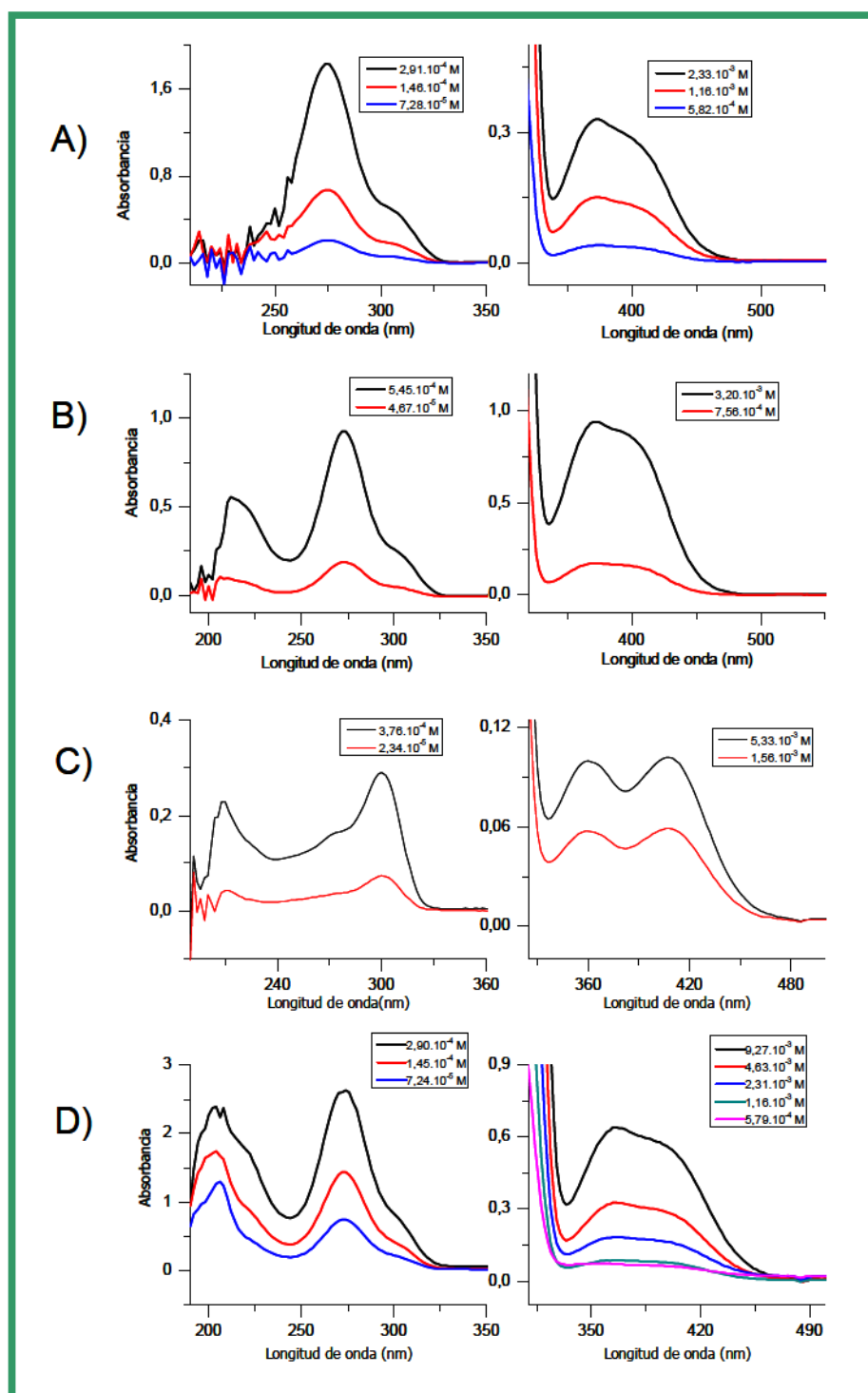


Figura 2.3.17. Espectros UV-visible de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ en distintos solventes. A) en CCl_4 , B) en éter etílico, C) en CH_3OH , D) en CH_3CN

Se analizaron dos grupos de soluciones. En las más concentradas se pueden apreciar las absorciones de menor coeficiente de extinción, como se presenta en la Figura 2.3.18. Claramente se diferencian dos bandas para la solución metanólica, a 361 y 409 nm. La forma irregular de las bandas identificadas en éter etílico, CH₃CN y CCl₄ muestra que estas absorciones no llegan a resolverse en esos solventes. Algo similar a lo que ocurre con el (CH₃)CHOC(S)SC(O)OCH₂CH₃, pero siendo el efecto más marcado en este caso. Estas bandas se deben a transiciones de tipo $n \rightarrow \pi^*$ de los grupos C=S y C=O.

La Figura 2.3.19 muestra las absorciones visibles en la zona de mayor energía, por debajo de 300 nm, donde se perciben 3 bandas. Una centrada en 220 nm, que sólo se puede apreciar en la solución de metanol, ya que no solapa con la longitud de onda de corte del solvente. La siguiente se encuentra a 268-274 nm y la última se observa a 298 nm, ambas debidas a tránsitos $\pi \rightarrow \pi^*$ de los cromóforos C=S y C=O. En metanol se intensifica la banda a 298 nm, mientras las bandas a 268 y 274 nm poseen un mayor coeficiente de extinción en las soluciones de los otros tres solventes.

También se completó el estudio sobre las transiciones electrónicas con cálculos computacionales, utilizando la Teoría de Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo (TD-DFT) con la aproximación B3LYP/6-31+G*. La comparación entre los máximos teóricos y experimentales se expone en la Tabla 2.3.8 y la Figura 2.3.20. Aquí se puede observar un desdoblamiento de las bandas en los espectros experimentales, respecto de lo esperado a partir de los cálculos. Se realizaron los cálculos TD-DFT con los distintos confórmeros y no se hallaron diferencias apreciables. Por lo tanto, es probable que este efecto se deba a la interacción del compuesto con los distintos solventes.

2.3.10. Interacciones con distintos solventes

También se prepararon mezclas al 50% con distintos solventes y se midieron los espectros FTIR. Se utilizó para ello, CCl₄, acetona, metanol y éter etílico. Sin embargo, no se encontró ningún cambio importante en los espectros observados con esos solventes. Por lo tanto, al igual que con el (CH₃)₂CHOC(S)SC(O)OCH₂CH₃, se puede concluir que el CH₃OC(S)SC(O)OCH₂CH₃ no interacciona apreciablemente con los solventes utilizados, de acuerdo a los resultados obtenidos por espectroscopia IR.

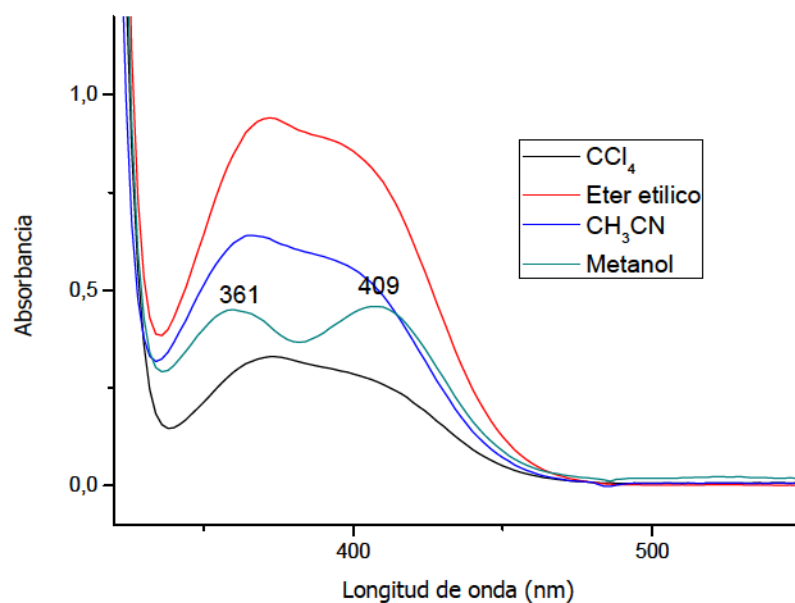


Figura 2.3.18. Espectros UV-visible de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ en distintos solventes, en la región espectral de 300 a 550nm.

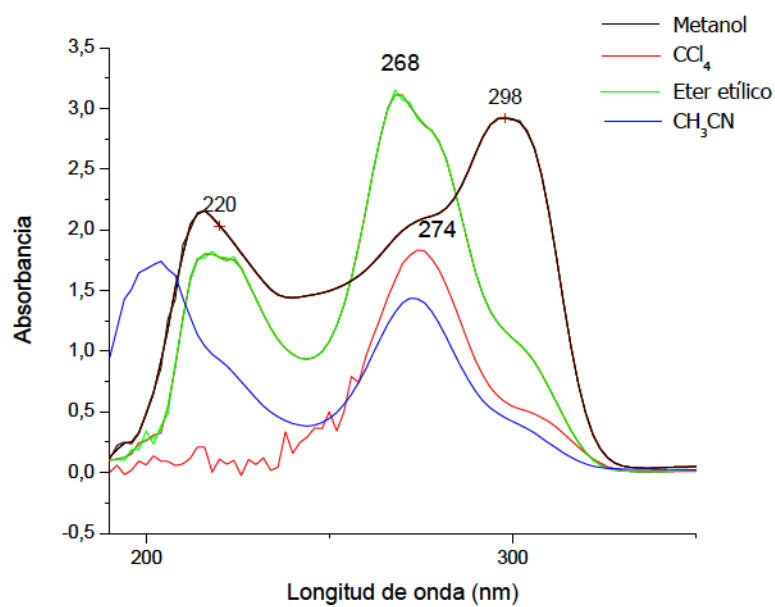


Figura 2.3.19. Espectros UV-visible de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ en distintos solventes, en la región espectral de 200 a 350nm.

Tabla 2.3.7. Máximos de absorción observados por espectroscopia UV-visible del $\text{CH}_3\text{OC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$ en solventes con diferentes polaridades.

Solvente	Constante dieléctrica ^a	λ_c^a (nm)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	ϵ (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
CCl_4	2,24	265	388	10^2
			(373, 405)*	
			306*	-
			274	$3 \cdot 10^3$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	4,27	218	384	10^2
			(370, 400)*	
			303*	-
			268	$2 \cdot 10^4$
CH_3OH	33,00	210	409	$2 \cdot 10^2$
			361	10^2
			298	$2 \cdot 10^4$
			273*	-
			216	10^4
CH_3CN	36,64	190	381	10^2
			(365, 400)*	
			304*	-
			273	10^4

* valor aproximado, los máximos no llegan a resolverse por completo.

^a Referencia 28.

Tabla 2.3.8. Energías de transición (en eV) e intensidades (fuerza del oscilador, f) calculados con TD-DFT (B3LYP/6-311++G**) y longitudes de onda λ (en nm) y ϵ (l.mol⁻¹.cm⁻¹) para los máximos de absorción experimentales.

Transición	ΔE (eV)	f	λ_{calc} (nm)	λ_{exp}^* (nm)	ϵ (exp) [*] (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
$n \rightarrow \pi^*$ (C=S)	3,42	0,0011	362	409 361	$2 \cdot 10^2$ 10^2
$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=S)	4,77	0,1999	260	298	$2 \cdot 10^4$
$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=O)	6,58	0,0890	188	273	-
$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=O)	8,24	0,1347	150	216	10^4

*Medidos en metanol como solvente.

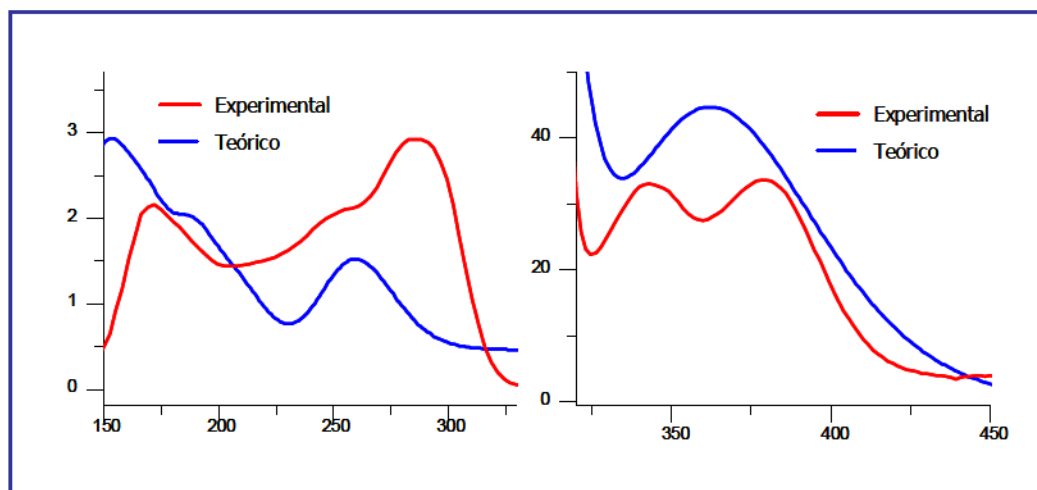


Figura 2.3.20. Espectros UV-visible del CH3OC(S)SC(O)OCH2CH3 experimentales y calculados con el método TD-DFT usando la aproximación B3LYP/6-311++G**.

2.4. Tiocarbonato ácido de O-etilo $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{SH}$

Se realizó una búsqueda bibliográfica sobre el principal producto de la fotólisis del etanoato de metilxantógeno estudiado en la sección 2.3. Pese a que sus sales son conocidas porque se han observado en los procesos de flotación¹³, no hay referencias experimentales sobre el tiol y no se han encontrado estudios teóricos ni espectroscópicos sobre el mismo. Por este motivo, se consideró relevante presentar en esta Tesis los resultados de los estudios de este compuesto. Se complementó con un análisis teórico para definir la asignación de las absorciones experimentales.

2.4.1. Identificación mediante CG-MS

Primeramente, se identificó la sustancia $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{SH}$ por su espectro de masas, luego de ser separada por cromatografía gaseosa de las muestras de reacción mencionadas en las secciones 2.2 y 2.3.

En la Figura 2.4.1 se presenta el espectro de masas observado para el $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{SH}$ y en la Tabla 2.4.1 se presentan valores de los picos con las asignaciones propuestas. Los reordenamientos propuestos para las señales más abundantes se pueden encontrar en el Anexo.

Además de observarse el ión molecular a $m/z=106$, se identificó el pico base en $m/z=29$, correspondiente al ión CH_3CH_2^+ . Otras dos señales relevantes se encuentran a $m/z=45$, del fragmento $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^+$, y a $m/z=78$, del $\text{HOC}(\text{O})\text{SH}^+$, producto de un reordenamiento de tipo McLafferty.

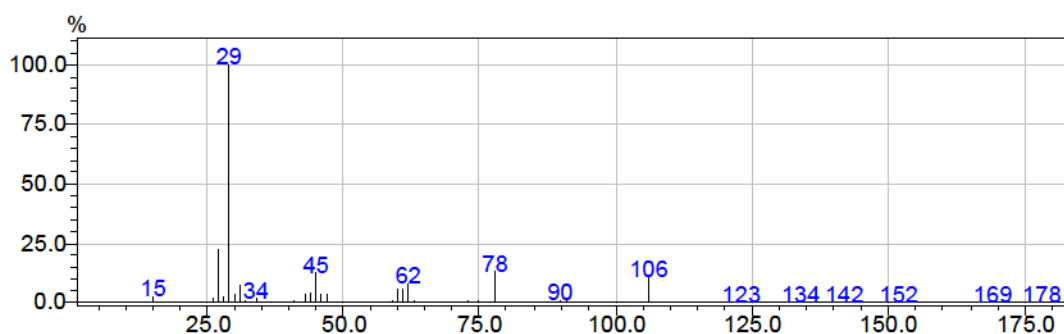


Figura 2.4.1. Espectro de masas del $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{SH}$, medido con un potencial de ionización por impacto electrónico de 70 eV.

Tabla 2.4.1. Fragmentos del espectro de masas del $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{SH}$, medido a 70 eV. Intensidades relativas y asignaciones propuestas.

m/z	Intensidad relativa (%)	Asignación propuesta
15	0,7	CH_3^+
26	0,7	$[\text{CH}_2\text{C}]^+$
27	15,7	$[\text{CH}_2\text{CH}]^+ / [\text{CH}_3\text{C}]^+$
28	5,3	CO^+
29	100,0	$[(\text{CH}_3\text{CH}_2)^+ / (\text{CHO})^+]$
30	3,0	$[\text{CH}_2\text{O}]^+$
31	7,7	$[\text{CH}_2\text{OH}]^+ *$
32	1,3	S^+
33	0,5	SH^+
34	2,0	$\text{SH}_2^+ *$
41	1,3	$[\text{HCCO}]^+$
43	2,1	$[\text{CH}_2\text{COH}]^+ * / [\text{CH}_3\text{CO}]^+ *$
44	2,6	OCO^+
45	13,0	$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}]^+ / [\text{OCOH}]^+ *$
46	3,7	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^+ *$
47	4,3	CH_3S^+
59	1,1	$[\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}]^+ / [\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}]^+ *$
60	5,3	OCS^+
61	6,2	$\text{OCSH}^+ *$
62	11,0	HOCSH^{+*}
63	0,9	CH_3OS^+
73	1,9	$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})]^+$
75	1,8	$[\text{OC}(\text{O})\text{S}]^+$
78	18,7	$[\text{HOC}(\text{O})\text{SH}]^+ *$
90	1,6	$[\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{S}]^+$
91	1,0	$[\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{SH}]^{+*}$
106	16,2	$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{SH}]^+$
108	0,8	$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})^{34}\text{SH}]^+$

* Iones producidos por reordenamientos.

2.4.2. Cálculos computacionales

Se realizaron cálculos computacionales con el programa Gaussian03, utilizando los métodos B3LYP y MP2. Se buscaron los mínimos de energía, se optimizaron y se calcularon las frecuencias vibracionales. Se hallaron dos conforméromos estables, syn-anti (I) y syn-gauche (II), los que se muestran en la Figura 2.4.2. Los ángulos de torsión, las funciones termodinámicas derivadas del cálculo de frecuencias y las poblaciones relativas obtenidas con B3LYP y MP2 se presentan en la Tabla 2.4.2. Se consideró la degeneración del conformero II para el cálculo poblacional.

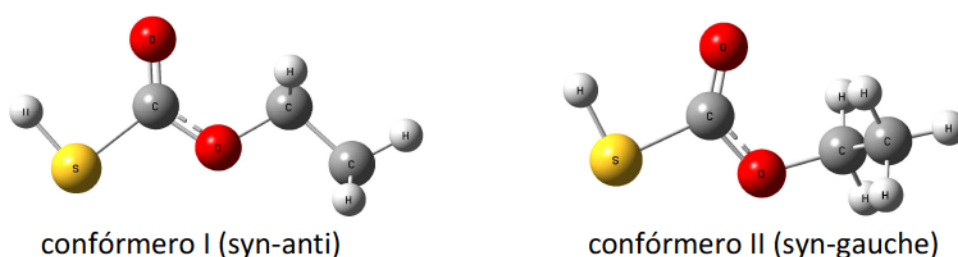


Figura 2.4.2. Conforméromos estables del $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)SH}$, calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G**.

Tabla 2.4.2. Ángulos de torsión, energías y poblaciones relativas de los conforméromos más estables del $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)SH}$, calculados con las aproximaciones B3LYP/6-311++G** y MP2/6-311++G**.

	Conformero I (syn-anti)		Conformero II (syn-gauche)	
	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2
τ [H-S-C=O]	-0,03	0,01	-0,39	0,69
τ [O=C-O-CH ₂]	0,01	0,00	0,95	3,33
τ [C-O-CH ₂ -CH ₃]	180,00	-180,00	$\pm 86,33$	$\pm 79,31$
ΔE (Kcal/mol)	0,00	0,00	0,48	0,25
ΔH (Kcal/mol)	0,00	0,00	0,43	0,13
ΔG (Kcal/mol)	0,00	0,00	0,62	0,59
Población relativa a 25 °C	58,7	57,7	41,3	42,3

En las Tablas 2.4.3 y 2.4.4 se listan los números de ondas calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G**, las intensidades IR y Raman, y las asignaciones propuestas para los modos normales de los dos conformeros del CH₃CH₂OC(O)SH.

Entre las frecuencias calculadas, las absorciones más intensas en el espectro IR corresponden a los modos νC=O y νC-O de ambos conformeros, ubicados en 1779,8/1778,2 cm⁻¹ y 1180,7/1163,7 cm⁻¹, respectivamente. Nuevamente, se observa que el modo νC-O es que resulta más afectado por el cambio conformacional, se espera una diferencia de Δν=17 cm⁻¹ entre las bandas asociadas a cada estructura.

Tabla 2.4.3. Números de ondas calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G** para el conformero syn-anti del CH₃CH₂OC(O)SH.

Nro de ondas (cm ⁻¹)	Intensidad IR	Actividad Raman	Asignación
3120,5	4	5	ν _{as} , en fase (CH ₂ CH ₃)
3105,6	3	47	ν _{as} (CH ₃)
3094,6	<1	54	ν _{as} , fuera de fase (CH ₂ CH ₃)
3057,4	2	62	ν _s (CH ₂)
3039,1	2	100	ν _s (CH ₃)
2693,2	<<1	72	ν(S-H)
1779,8	49	4	ν(C=O)
1517,6	1	1	δ(CH ₂) scissoring
1485,4	1	6	δ(CH ₃) twisting
1426,6	2	2	δ(CH ₃) wagging
1180,7	100	1	ν(O-C) [O-C(O)]
1133,7	4	5	ν(CH ₂ -CH ₃)
1035,1	7	2	ν(O-CH ₂)
951,6	3	1	δ(C-S-H) en el plano
860,5	5	2	ν(C-S)
849,4	<1	7	δ(C-O-C)
676,5	1	<1	δ _{oop} (C=O)
468,1	<<1	7	δ(S-C=O)
338,7	3	2	δ(O-C-O)
326,0	3	<1	δ(C-S-H) fuera del plano

Tabla 2.4.4. Números de ondas calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G** para el conformero syn-gauche del CH₃CH₂OC(O)SH.

Nro de ondas (cm ⁻¹)	Intensidad IR	Actividad Raman	Asignación
3137,3	3	10	ν_{as} , en fase (CH ₂ CH ₃)
3111,0	1	48	ν_{as} , fuera de fase (CH ₂ CH ₃)
3102,2	4	48	ν_{as} (CH ₃)
3076,8	3	66	ν_s (CH ₂)
3036,7	2	100	ν_s (CH ₃)
2685,2	<<1	70	ν (S-H)
1778,2	55	3	ν (C=O)
1505,8	2	<1	δ (CH ₃) scissoring
1491,6	1	8	δ (CH ₂) scissoring
1485,7	2	6	δ (CH ₃) scissoring
1416,5	2	<1	δ (CH ₃) wagging
1327,3	3	4	δ (CH ₂) twisting
1196,9	19	<1	δ (CH ₂) rocking
1163,7	100	2	ν (O-C) [O-C(O)]
1111,9	4	2	ν (CH ₂ -CH ₃)
1024,4	5	2	ν (O-CH ₂)
943,8	4	3	δ (C-S-H) en el plano
856,5	3	2	ν (C-S)
840,4	<1	5	δ (C-O-C)
779,4	2	3	δ (CH ₃) rocking
677,7	1	<1	δ_{OOP} (C=O)
479,8	<1	6	δ (O-CH ₂ -CH ₃)
434,6	1	2	δ (O-C-O)
339,7	3	1	τ (C-O-C=O)
323,3	3	<1	δ (C-S-H) fuera del plano

2.4.3. Estudio vibracional experimental

Se realizó el estudio vibracional experimental con los datos extraídos de los espectros FTIR de líquido, medidos durante la purificación de los formiatos de xantógenos estudiados en las secciones 2.2 y 2.3. Se compararon con las absorciones observadas en matriz de Ar y con los cálculos teóricos. En la Tabla 2.4.5 se listan los números de ondas experimentales y teóricos, con las asignaciones propuestas.

Tabla 2.4.5. Absorciones más importantes del compuesto $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)SH}$, números de ondas en el espectro FTIR en fase líquida, matriz de Ar y obtenidos en los cálculos teóricos realizados con la aproximación B3LYP/6-311++G**.

Experimental		Teórico B3LYP/ 6-311++G**		Asignación propuesta
FTIR líquido	Matriz de Ar	ν (cm^{-1})	I_{IR}	
2984		3120,5	3	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1790	$\left\{ \begin{array}{l} 1800,5 \\ 1797,8 \\ 1795,6 \\ 1793,0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1779,8 \text{ (I)} \\ 1778,2 \text{ (II)} \end{array} \right.$	50	$\nu(\text{C=O})$
1386	1387,5	1485,7	2	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{scissoring}}$
	1351,2	1426,6	2	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{wagging}}$
	1216,5	1327,3	3	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{twisting}}$
	$\left\{ \begin{array}{l} 1123,4 \\ 1122,3 \\ 1121,3 \\ 1120,5 \\ 1119,5 \\ 1118,4 \end{array} \right.$	1196,9	19	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{rocking}}$
1103	$\left\{ \begin{array}{l} 1110,0 \\ 1107,7 \\ 1106,2 \\ 1103,5 \end{array} \right.$	1180,3	100	$\nu(\text{C-O})$ [O-C=O]
1022	$\left\{ \begin{array}{l} 1025,7 \\ 1024,0 \end{array} \right.$	1035,1	7	$\nu(\text{C-O})$ [O-CH ₂]
840	$\left\{ \begin{array}{l} 843,6 \\ 841,9 \end{array} \right.$	951,6	3	$\delta(\text{S-H})$
666	$\left\{ \begin{array}{l} 667,7 \\ 666,9 \end{array} \right.$	677,7	1	$\delta_{\text{OOP}}(\text{C=O})$

2.5. Conclusiones

En el presente capítulo se han estudiado, desde un punto de vista conformacional y espectroscópico, dos compuestos referenciados en la bibliografía por sus múltiples utilidades, pero ignorados en sus características estructurales y vibracionales.

En el caso del tiocarbonato ácido de etilo, se desconocían hasta el momento datos experimentales del compuesto, de acuerdo a las búsquedas realizadas. Sin embargo, existen numerosos reportes sobre sus sales de sodio y potasio, que se conocen como productos residuales de procesos de flotación.

Los formiatos de xantógenos presentan los grupos $-C(S)S-$, $-C(O)S-$, $-C(O)O-$ y $-C(S)O-$. Dado el tamaño de las moléculas y su complejidad, respecto de otros compuestos calcogenilcarbonílicos como los que se discutirán en los capítulos siguientes, el análisis de estos grupos funcionales dentro de estos compuestos debe llevarse a cabo de una manera más generalizada.

Con el objeto de considerar el efecto de los sustituyentes alquilo, la Tabla 2.5.1 compara los números de ondas observados para las absorciones más importantes de tres formiatos de xantógenos, los dos estudiados en este trabajo y el sintetizado por la Dra. Tobón Correa en su trabajo de Tesis Doctoral.³⁸ Para los tres compuestos, los valores que se presentan son los observados en los espectros FTIR en fase líquida.

Tabla 2.5.1. Números de ondas (en cm^{-1}) observados en los espectros FTIR en fase líquida para los modos vibracionales más intensos de los xantógenos.

Compuesto	$\nu C=O$	$\nu C=S$	$\nu O-C (C=S)$	$\nu C-O (C=O)$
$(CH_3)_2CHOC(S)SC(O)OCH_2CH_3$	1748 cm^{-1}	1018 cm^{-1}	1273 cm^{-1}	1134 cm^{-1}
$(CH_3)_2CHOC(S)SC(O)OCH_3$	1746 cm^{-1}	1018 cm^{-1}	1277 cm^{-1}	1138 cm^{-1}
$CH_3OC(S)SC(O)OCH_2CH_3$	1751 cm^{-1}	1044 cm^{-1}	1258 cm^{-1}	1138 cm^{-1}

El corrimiento más evidente es el del modo vibracional $\nu C=S$, donde se detecta un $\Delta\nu=26 \text{ cm}^{-1}$, con un enlace $C=S$ más fuerte para el etanoato de metilxantógeno respecto de los otros dos. El efecto contrario se ve en la vibración del enlace simple $C-O$ unido al grupo tiocarbonilo.

El desplazamiento de la banda debida al modo $\nu_{C=O}$ también es marcado, variando en 5 cm^{-1} . Este modo se ve más afectado por el sustituyente unido al carbonilo (que sólo varía entre OCH_3 y OCH_2CH_3) pero también parece sufrir un efecto propio del resto alquilo unido al C=S .

En los tres casos se encontró que las estructuras conformacionales más estables son aquellas donde el ángulo de torsión C-O-C=S se encuentra cercano a 0° , en posición *syn*. Existen muchas similitudes en cuanto a los resultados teóricos, las estructuras de los confórmeros más estables y los espectros IR y Raman calculados.

Sin embargo, sus propiedades físicas y química varían de manera evidente con los distintos sustituyentes. El $\text{CH}_3\text{OC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$ descompone con mucha facilidad en presencia de agua, soluciones ácidas o altas temperaturas, mientras que los otros dos compuestos son mucho más estables frente a estos factores. También se puede notar un efecto importante en las presiones de vapor de los tres formiatos de xantógenos, que se observa tanto en las temperaturas a las cuales destilan como en las cantidades depositadas en las experiencias con matrices de gases inertes.

Con respecto a las reacciones de fotólisis, es muy interesante conocer la respuesta de estas sustancias ante la irradiación y estudiar cuáles son sus productos de descomposición. Fundamentalmente, porque son utilizados mundialmente en cantidades industriales.

2.6. Referencias

-
- ¹ P. K. Ackerman, G. H. Harris, R. R. Klimpel, F. F. Aplan, *Use of xanthogen formates as collectors in the flotation of copper sulfides and pyrite*, Int. J. Miner. Process, 2000, 58, p. 1-13.
- ² A. H. Fischer, *Flotation reagent and process*, United States Patent, 4.136.020, 1979.
- ³ W. A. Douglass, *Process of concentrating ores and minerals by flotation*, United States Patent, 1.652.099 A, 1927.
- ⁴ A. H. Fischer, *Flotation Process*, United States Patent, 1.684.536, 1928.
- ⁵ F. Klages, *Tratado de Química Orgánica, Tomo I*, Ed. Reverté, 1968, cap. 5, p. 427-435.
- ⁶ G. H. Harris, Kirk-Othmer, *Encyclopedia of chemical technology*, Ed. John Wiley and sons, p. 1-20.
- ⁷ P. K. Ackerman, G. H. Harris, R. R. Klimpel, F. F. Aplan, *Evaluation of flotation collectors for copper sulfides and pyrite I, Common sulphydril collectors*, Int. J. Miner. Process, 1987, 21, p. 105-127.
- ⁸ J. Rubio, M. L. Souza, R. W. Smith, *Overview of flotation as a wastewater treatment technique*, Miner. Eng., 2002, 15, p. 139-155.
- ⁹ Q. Chang, X. Hao, L. Duan, *Synthesis of crosslinked starch-graft-polyacrilamide-co-sodium xanthate and its performances in wastewater treatment*, J. Haz. Mat., 159 (2-3), 2008, p. 548-553.
- ¹⁰ Y. Xu, J. P. Lay, F. Forte, *Fate and effects of xanthates in laboratory freshwater systems*, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 1988, 41, p. 683-689.
-

-
- ¹¹ T. M. Graves, T. H. Koundakjian, *Aqueous flowable concentrates of particulate water-insoluble pesticides*, US Patent 4.071.617, 1978.
- ¹² J. P. McDermott, *Fungicidal compositions*, US Patent 2.922.738, 1960.
- ¹³ E. Sylvester, D. Truccolo, F. P. Hao, *Kinetics and mechanism of the oxidation of ethyl xanthate and ethyl thiocarbonate by hydrogen peroxide*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 2002, 9, p. 1562-1571.
- ¹⁴ V. Zenzen, T. M. Ali, M. Kuproth, H. Zankl, C. Janzowski, G. Eisenbrand, *Mutagenic and cytotoxic effectiveness of diisopropyl xanthogen polysulphide in human lymphocyte cultures*, Mutation Research, 2003, 535, p. 161-170.
- ¹⁵ S. Palaty, R. Joseph, *Studies on xanthate/dithiocarbamate accelerator combination in NR/BR blends*, J. Appl. Polym. Sci, 2007, 103(6), p. 3516-3520.
- ¹⁶ H. J. Jeon, D. H. Go, S. Choi, K. M. Kim, J. Y. Lee, D. J. Choo, H. Yoo, J. M. Kim, J. Kim, *Synthesis of poly(ethylene oxide)-based thermoresponsive block copolymers by RAFT radical polymerization and their uses for preparation of gold nanoparticles*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2008, 317, p. 496-503.
- ¹⁷ G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Radical addition-fragmentation chemistry in polymer synthesis*, Polymer, 2008, 49, p. 1079-1131.
- ¹⁸ A. Mathur, M. B. Mallia, S. Subramanian, S. Banerjee, H. D. Sarma, K. Kothari, M. Venkatesh, *Preparation and in vivo evaluation of ^{99m}TcN-tertiary butyl xanthate as a potential myocardial agent*, Appl. Rad. and Isot., 2006, 64, p. 663-667.
- ¹⁹ H. Guo, J. Zhang, Z. Ma, Z. Wang, *Synthesis and biodistribution of ^{99m}TcN-isopentyl xanthate as a potential myocardial perfusion imaging agent*, J. Radioan. and Nuc. Chem, 2008, 275 (1), p. 121-123.
- ²⁰ M. B. Mallia, A. Mathur, S. Subramanian, S. Banerjee, H. D. Sarma, M. Venkatesh, *A novel (^{99m}Tc≡N)⁺2 complex of metronidazole xanthate as a potential agent for targeting hypoxia*, Bioorg. and Med. Chem. Let., 2005, 15, p. 3398-3401.
- ²¹ J. Zhang, Y. Liu, X. Sheng, X. Wang, *Synthesis of a novel ^{99m}Tc nitrido radiopharmaceutical with isopropyl xanthate, showing brain uptake*, Appl. Rad. and Isot., 2009, 67, p. 79-82.
- ²² C. M. Landerback, J. Drake, D. Zhou, J. M. Hackett, A. Castegna, J. Kanski, M. Tsoras, S. Vradarajan, D. A. Butterfield, *Derivatives of xanthic acid are novel antioxidants: application to sinaptosomes*, Free Rad. Res, 2003, 37(4), p. 355-365.
- ²³ S. Basu-Modak, P. Lüscher, R. M. Tyrrell, *Lipid Metabolite involvement in the activation of the human heme oxygenase-1 gene*, Free Rad. Biol. and Med., 1996, 20(7), p. 887-897.
- ²⁴ O. Güzel, A. Salman, *Synthesis, antimycobacterial and antitumor activities of new (1,1-dioxido-3-oxo-1,2-benzothiazol-2(3H)-yl)methyl N,N-disubstituted dithiocarbamate/ O-alkyldithiocarbonate derivatives*, Bioorg. Med. Chem., 2006, 46, p. 7804-7815.
- ²⁵ D. G. Walro, K. S. Rosenthal, *The antiviral xanthate compound D609 inhibits herpes simplex virus type 1 replication and protein phosphorylation*, Antiv. Res., 1997, 36, p. 63-72.
- ²⁶ A. T. K. Singh, J. M. Radeff, J. G. Kunnell, P. H. Stern, *Phosphatidylcholine-specific phospholipase C inhibitor, tricyclodecan-9-yl xanthogenate (D609), increases phospholipase D-mediated phosphatidylcholine hydrolysis in UMR-106 osteoblastic osteosarcoma cells*, Bioch. Bioph. Acta, 2000, 1487, p. 201-208.
-

- ²⁷ W. Friebolin, G. Schilling, M. Zöller, E. Amtmann, *Synthesis and structure-activity, relationship of novel antitumoral platinum xanthate complexes*, J. Med. Chem., 2004, 47, p. 2256-2263.
- ²⁸ W. Friebolin, G. Schilling, M. Zöller, E. Amtmann, *Antitumoral activity of non-platinum xanthate complexes*, J. Med. Chem., 2005, 48, p. 7925-7931.
- ²⁹ F. K. Pao, E. Silvester, G. D. Senior, *Spectroscopic characterization of ethyl xanthate oxidation products and analysis by ion interaction chromatography*, Anal. Chem., 2000, 72, 4836-4845.
- ³⁰ A. Sanchez-Lamar, *Utilización de la línea celular CHO en los ensayos de genotoxicidad*, Rev. Cubana Invest. Biomed., 1999, 18(1), p.19-21.
- ³¹ S. G. Hilsenbeck, D. C. Allred, *Improved methods of estimating mitotic activity in solid tumors*, Hum. Pathol., 1992, 23, p. 601-602.
- ³² T. J O'Leary, M. W. Steffes, *Can you count on the Mitotic Index?*, Hum. Pathol., 1996, 27 (2), p. 147-151.
- ³³ M. Zacalain, L. Sierrasesúmag, A. Patiño, *El ensayo de micronúcleos como medida de inestabilidad genética inducida por agentes genotóxicos*, An. Sist. Sanit. Navar., 2005, 28 (2), p. 227-235.
- ³⁴ L. A. Zúñiga Venegas, *Optimizaciones metodológicas del ensayo del cometa y su aplicación en biomonitorización humana*, Facultat de Biociències, Universitat Autònoma de Barcelona, 2009.
- ³⁵ W. Hirschkind, U.S. Pat. 2.024.923, 1935.
- ³⁶ Kirk-Othmer, *Encyclopedia of chemical technology*, Wiley, 1999.
- ³⁷ M. H. Jones, J. T. Woodcock, *Decomposition of alkyl dixanthogens in aqueous solutions*, Int. J. Min. Process., 1983, 10, p. 1-24.
- ³⁸ Y. A. Tobón Correa, *Estudio vibracional, conformacional y teórico de moléculas sulfenilcarbonílicas, sulfeniltiocarbonílicas y relacionada*, Tesis Doctoral, Fac. Cs. Exactas, UNLP, 2008.
- ³⁹ Y. A. Tobón Correa, R. M. Romano, E. Hey-Hawkins, R. Boese, C. O. Della Védova, *A comprehensive study of (CH₃)₂CHOC(S)SC(O)OCH₃ using matrix isolation technique, X-ray analysis, spectroscopic studies and theoretical calculations*, J. Phys. Org. Chem., 2009, 22, p. 815-822.
- ⁴⁰ J. A. Gomez Castaño, A. Fantoni, R. M. Romano, *Matrix-isolation FTIR study of carbon dioxide: Reinvestigation of the CO₂ dimer and CO₂...N₂ complex*, J. Mol. Struct., 2008, 881 (1-3), p. 68-75.
- ⁴¹ R. M. Romano, A. J. Downs, *Matrix-isolated van der Waals complexes formed between CO and dihalogen molecules, XY with X,Y: Cl, Br or I*, J. Phys. Chem. A, 2003, 107, p. 5298-5305.
- ⁴² F. D. Verderame, E. R. Nixon, *Infrared spectra of crystalline and matrix-isolated carbonyl sulfide*, J. Chem. Phys., 1966, 44, p. 43-49.
- ⁴³ M. Hawkins, M. J. Almond, A. J. Downs, *Photochemistry of low-temperature matrixes containing carbonyl sulfide: reactions of sulfur atoms with phosphorus trihalides phosphorus trifluoride (PF₃) and phosphorustrichloride (PCl₃) and the hydrocarbons methane, ethene and ethyne*, 1985, 89 (15), p. 3326-3334.
- ⁴⁴ V. I. Lang, J. S. Winn, *Matrix-isolated OCS: The high resolution infrared spectra of a cryogenically solvated linear molecule*, J. Chem. Phys., 1991, 94, p. 5270-5274.
- ⁴⁵ A. Givan, A. Loewenschuss, K.D. Bier, H. J. Jodl, *The fundamental vibrations of CS₂ as probes of matrix effects in matrix isolation spectroscopy*, Chem. Phys., 1986, 106 (1), p. 151-159.
-

⁴⁶ M. Bahou, Y. C. Lee, Y. P. Lee, *Production and IR absorption of cyclic CS₂ in solid argon*, 2000, 122 (4), p. 661-667.

⁴⁷ D. R. Lide, *Handbook of chemistry and physics*, 72nd edition, Boston, USA 1991-1992, p. 8-51.

⁴⁸ M. Petiau, J. Fabian, *The thiocarbonyl chromophore. A time-dependent density-functional study*, J. Mol. Struct. (Theochem), 2001, 538, p. 253-260.

⁴⁹ K. Burke, J. Werschnik, E. K. U. Gross, *The time-dependent density functional theory: Past, present and future*, J. Chem. Phys., 2005, 123, 062206 –p. 1-9.

⁵⁰ W. Knoth, G. Gattow, *On Chalcogenolates. 182. Bis(methoxythiocarbonyl)sulfanes*, Z. Anorg. Allg. Chem., 1987, 552, p. 181-185.

⁵¹ B. Nelander, *A matrix isolation study of the water-formaldehyde complex. The far-infrared region*, Chem. Phys., 1992, 159, p. 281-287.

⁵² R. M. Romano, C. O. Della Védova, A. J. Downs, *Matrix photochemistry of CH₃C(O)SX molecules with X=H, CH₃, and C(O)CH₃: Formation of ketene in another decomposition channel of sulfenyl carbonyl compounds*, J. Phys. Chem. A, 2002, 106, p. 7235-7244.

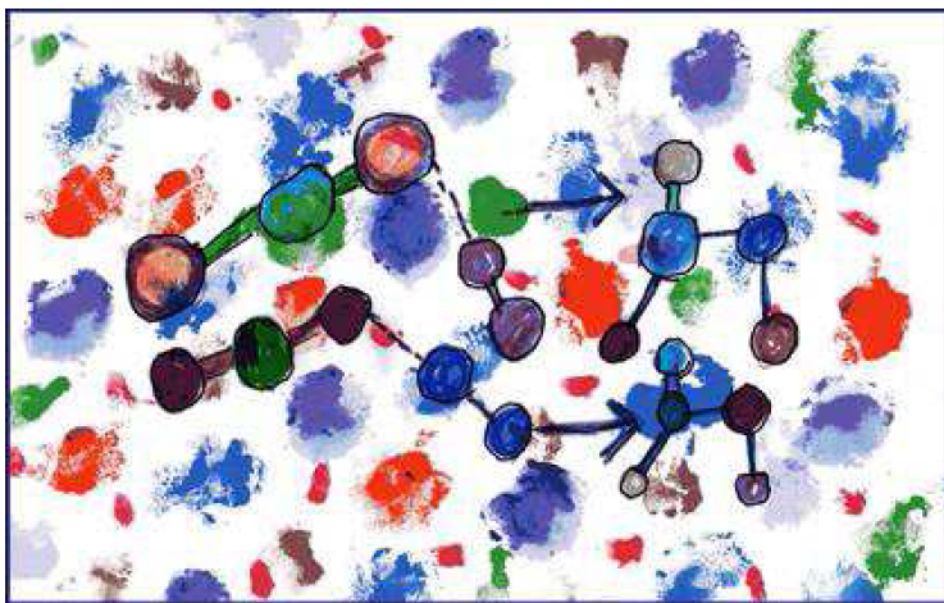
⁵³ Y. A. Tobón, R.M. Romano, C. O. Della Védova y A.J.Downs, *Formation of new halogenothiocarbonylsulfenyl halides, XC(S)SY, trough photochemical matrix reactions starting from CS₂ and a dihalogen molecule XY (XY=Cl₂, Br₂, or BrCl)*, Inorg. Chem., 2007, 46, p. 4692-4703.

⁵⁴ J. W. Hastie, R. Hauge, J. L. Margrave, *Infra-red spectra and geometry of SO₂ and SeO₂ in rare gas matrices*, J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, 31, p. 281-289.

Capítulo 3

Nuevos Fluoruros aislados en matriz de Argón

FC(O)SF y FC(S)SF



Dibujo: Irupé, Nicolás y Anahí Llerena Cozzarín

Capítulo 3
Nuevos fluoruros aislados en matriz de Argón
FC(O)SF y FC(S)SF

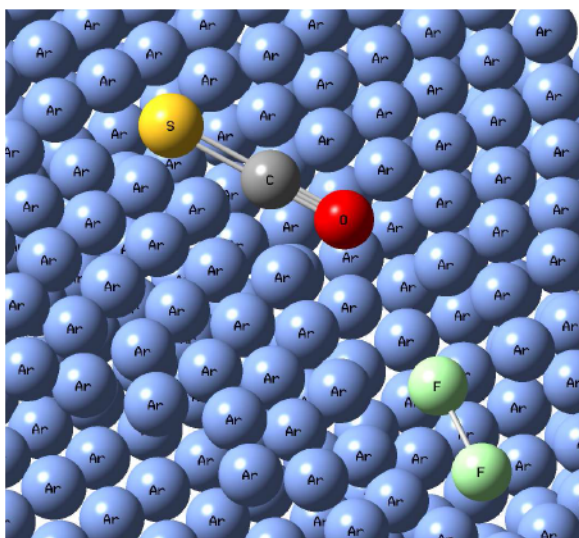
3.1. Aislamiento del Fluoruro de fluorocarbonilsulfenilo FC(O)SF.....	107
3.1.1 Introducción	109
3.1.2 Procedimiento experimental.....	110
3.1.3. OCS y F ₂ aislados en matriz de Ar	110
3.1.4. Fotoquímica de matrices.....	113
3.1.5. Cálculos computacionales.....	126
3.1.5.1. Fluoruro de fluorocarbonilsulfenilo, FC(O)SF	127
3.1.5.2. Complejos moleculares entre OCS y F ₂	129
3.1.5.3. Complejos moleculares de CO con F ₂ y SF ₂	133
3.2. Aislamiento del Fluoruro de fluorotiocarbonilsulfenilo FC(S)SF	139
3.2.1. Introducción	141
3.2.2. Procedimiento experimental.....	141
3.2.3. CS ₂ y F ₂ aislados en matriz de Ar.....	142
3.2.4. Fotoquímica de matrices.....	144
3.2.5. Cálculos computacionales.....	153
3.2.5.1. Fluoruro de fluorotiocarbonilsulfenilo, FC(S)SF	154
3.2.5.2. Complejos moleculares CS ₂ y F ₂	156
3.3. Migración de átomos de Flúor.....	159
3.4. Conclusiones	161
3.4.1. OCS + F ₂	161

Capítulo 3

Nuevos Fluoruros aislados en matriz de Ar

3.4.2. $\text{CS}_2 + \text{F}_2$	163
3.4.3. Migración de átomos de Flúor en matriz de Ar	164
3.5. Referencias	164

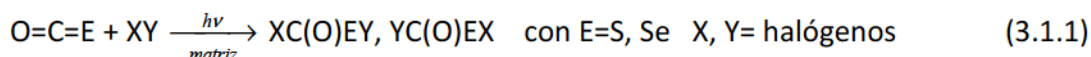
3.1. Aislamiento del Fluoruro de fluorocarbonilsulfenilo FC(O)SF



3.1.1 Introducción

Los compuestos de fórmula general XC(O)SY , con X e Y halógenos, son conocidos desde 1960. Actualmente, el cloruro de clorocarbonilsulfenilo, ClC(O)SCl ,¹ es un reactivo comercial, muy utilizado en síntesis orgánica e inorgánica.² Los compuestos FC(O)SCl ,³ FC(O)SBr ⁴ y ClC(O)SBr ⁵ constituyen otros ejemplos de esta interesante familia de compuestos. Sin embargo, el fluoruro de fluorosulfenilcarbonilo, FC(O)SF , había permanecido desconocido hasta el presente trabajo,⁶ a pesar de los innumerables intentos de obtención siguiendo diferentes rutas de síntesis química convencionales. Hasta el momento, según la información obtenida para el desarrollo de esta Tesis, el FC(O)SF es el primer compuesto de fórmula general XC(O)SF , con X= halógeno, que se haya reportado. Los intentos de preparar FC(O)SF a partir de FC(O)SCl , mediante el intercambio de halógenos con diferentes agentes fluorantes como SbF_3 , AgF , KF , etc fueron infructuosos. La reacción térmica de la mezcla equimolar de OCS con F_2 en fase gaseosa produjo altas presiones parciales de SF_2 + CO , permitiendo medir su espectro IR de alta resolución⁷ y su espectro RMN,⁸ ambos en fase gaseosa.

Durante los últimos años, en el grupo de investigación donde se realizó este trabajo se han preparado nuevos compuestos, termodinámicamente inestables, a través de reacciones fotoquímicas en condiciones de matriz. Diferentes moléculas pentatómicas han sido aisladas en condiciones de matriz por la reacción fotoquímica que se describe de manera general en la ecuación 3.1.1. Entre ellas, se pueden mencionar los compuestos BrC(O)SBr ,⁹ IC(O)SBr ,¹⁰ BrC(O)SCl ¹¹ y FC(O)SeF .¹²



Las características principales de las reacciones fotoquímicas que ocurren en condiciones de matriz son el aislamiento de los reactivos y las bajas temperaturas. En general, la rigidez del Ar sólido confina a la especie a un sitio de matriz (matriz cage), de manera que los productos fotoquímicos formados provienen exclusivamente de los átomos presentes en ese espacio. Considerando que los reactivos están altamente diluídos respecto del gas que forma la matriz, los sitios de matriz se ocuparán mayoritariamente con sólo una molécula de uno de los dos reactivos, y muy pocos de ellos alojarán a ambos reactivos. Sin embargo, es posible que interaccionen para formar un complejo molecular. Si esto ocurre, la reacción tiene lugar a través de estos complejos pre-reactivos, que juegan un papel fundamental en el resultado de las reacciones fotoquímicas.¹³

En este capítulo se presenta la investigación realizada sobre los productos de las reacciones fotoquímicas entre OCS y F_2 , aislados en una matriz de Ar sólido, utilizando la espectroscopia FTIR, motivado por la búsqueda del nuevo compuesto

desconocido FC(O)SF . Para proponer un mecanismo fotoquímico detallado, las matrices fueron expuestas a radiación UV por diferentes períodos de tiempo, y fueron tomados los espectros IR luego de cada exposición. Las nuevas especies propuestas también fueron estudiadas con cálculos computacionales y los espectros IR obtenidos teóricamente resultaron una herramienta valiosa al momento de asignar las absorciones observadas en los espectros IR experimentales que se registraron luego de cada etapa de irradiación.

3.1.2 Procedimiento experimental

Se prepararon dos muestras de F_2 (Solvay, Alemania) en un balón de 1 litro de acero inoxidable en línea de vacío y se diluyeron con Ar en dos proporciones diferentes. En otro balón se prepararon mezclas de OCS (preparado como se describe en la bibliografía¹⁴) diluidas con Ar en un balón de vidrio de 0,5 litros, también en dos proporciones diferentes.

Ambos balones fueron conectados a la entrada de la matriz por un sistema de capilares de acero inoxidable y su flujo fue regulado por válvulas de aguja. Se prepararon balones con dos proporciones diferentes de F_2/Ar y dos con OCS/Ar , de esta manera, se pudieron realizar dos experiencias con distinta concentración. En la primera se depositó una mezcla con una relación $\text{OCS}/\text{F}_2/\text{Ar}$ de 1:2:200 torr y en la segunda fue de 1:2:600 torr. Mediante este sistema de flujo continuo, se codepositaron entre 0,5 y 1,0 mmol de las muestras durante un período de tiempo de 10-20 min sobre el soporte de la matriz enfriado (portamuestras plano de Cu cubierto con Rh) a 15 K.

Después de analizar las matrices formadas mediante espectroscopia FTIR, las mismas fueron expuestas a radiación UV-visible proveniente de una lámpara de mercurio de alta presión a 150 W (TQ150, Haereus, Hanau, Alemania) durante períodos de irradiación entre 1 s y 120 min. Los espectros IR de matriz fueron tomados con un espectrómetro 66v/S con resolución de $0,5 \text{ cm}^{-1}$, en modo absorción/reflexión como se describe en la sección 1.7.2 del Capítulo 1. Las intensidades IR fueron determinadas integrando las áreas de las absorciones con el Programa OPUS.

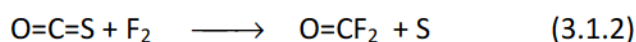
A los efectos comparativos, se repitió la experiencia en las mismas condiciones, en matriz de Ar donde sólo se depositó una mezcla 1:100 torr de OCS/Ar .

3.1.3. OCS y F_2 aislados en matriz de Ar

En otras experiencias, se preparó la mezcla a depositar colocando en un mismo balón ambos reactivos, diluidos en el gas inerte utilizado para la formación de

la matriz,^{10,15,16} aplicando la técnica de depósitos por pulsos (ver sección 1.8.1, Capítulo 1). Sin embargo, en este caso la mezcla OCS-F₂ es altamente reactiva, aún diluida en Ar, reaccionando previo a lograr el depósito. Por ese motivo, se debieron preparar las matrices a partir del depósito simultáneo de OCS y F₂, cada uno diluido en Ar por separado, a 15 K (sección 1.8.2, Capítulo 1).

Los espectros FTIR de las matrices fueron comparados con el espectro IR de OCS aislado bajo las mismas condiciones. Además de las absorciones características de OCS,^{17,18,19} se observaron bandas en 1940,3, 1912,3 y 1243,7/1240,4/1237,9 cm⁻¹ atribuidas a fluorofosgeno, F₂C=O.²⁰ Estas observaciones hacen evidente que existe una reacción química entre OCS y F₂ antes de entrar a la matriz. Esta reacción, que se esquematiza en la ecuación 3.1.2, resulta termodinámicamente tan favorecida, que ocurre aún en el breve instante de tiempo en el que los reactivos entran en contacto previo al codepósito. Es por ese motivo que se encuentran sitios de matriz donde se han depositado moléculas de F₂C=O.



La presencia de fluorofosgeno no es la única característica interesante de los espectros IR tomados inmediatamente después del depósito de las mezclas. Comparados con los espectros de OCS aislado en las mismas condiciones, también se observa una modificación en la banda carbonílica de OCS, como se puede observar en la Figura 3.1.1.

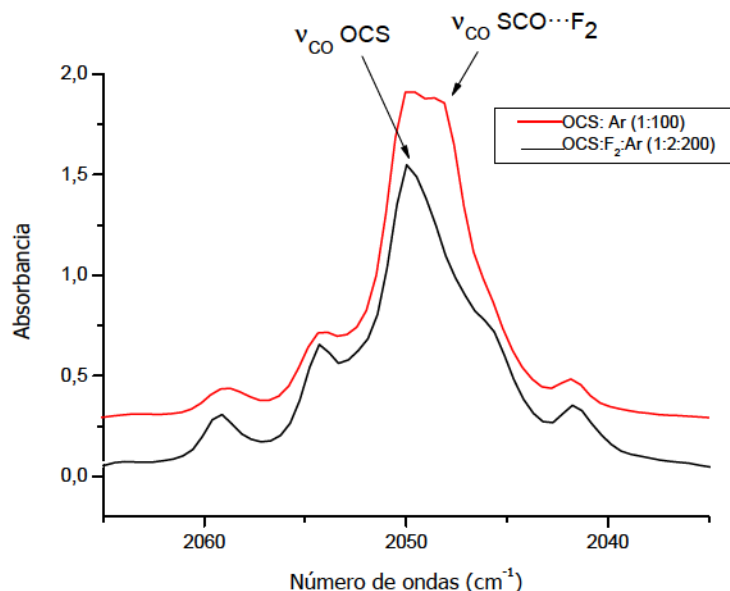


Figura 3.1.1. Espectros FTIR de las matrices en la región 2070 a 2030 cm⁻¹ luego del depósito. Arriba (rojo): OCS y F₂ en Ar en la proporción 1:2:200. Abajo (negro): OCS en Ar en la proporción 1:200.

En la mencionada figura, se puede ver la zona correspondiente al estiramiento C=O de la molécula de OCS para los espectros IR tomados inmediatamente después del depósito de las mezclas, junto con el espectro de una muestra de OCS aislado en las mismas condiciones. Se observa claramente la presencia de una absorción adicional en la mezcla, desplazada aproximadamente 2 cm^{-1} hacia menores números de ondas respecto de la banda de OCS libre. La intensidad de esta absorción, respecto de la asignada a OCS libre, disminuye notablemente en la matriz más diluida.

Se sospechó que esta nueva señal podía deberse al OCS perturbado por la presencia de una molécula de F_2 en el mismo sitio de matriz. En busca de evidencia teórica que pudiera aportar más elementos a la propuesta, se investigó la formación de un complejo molecular entre estas dos especies. Para ello, se realizaron cálculos computacionales utilizando métodos *ab initio* y de la Teoría de Funcionales de la Densidad. Se hallaron dos complejos estables, y se calcularon sus espectros teóricos. Los resultados se muestran en la sección 3.1.6.

El complejo $\text{SCO}\cdots\text{F}_2$ angular, donde la interacción con la molécula de flúor se da a través del átomo de oxígeno del OCS, es el que mejor reproduce lo observado experimentalmente. Este complejo predice el corrimiento de la banda $\nu(\text{C=O})$ fundamental del OCS que más se ajusta al valor experimental, ya que $\Delta\nu_{\text{exp}} = -2,0\text{ cm}^{-1}$ y $\Delta\nu_{\text{calc}} = -1,8\text{ cm}^{-1}$.

Por lo tanto, se asume que el complejo molecular 1:1 se forma durante el depósito, según se indica en la ecuación 3.1.3



También se puede percibir en la Figura 3.1.1 la presencia de bandas satélites de menor intensidad a 2059,2, 2054,2, 2045,8 y 2041,7 cm^{-1} en ambos espectros, tanto en el de OCS:Ar , como en el que corresponde a la mezcla $\text{OCS:F}_2\text{:Ar}$. Dado que estas absorciones sólo se encuentran presentes en la experiencia realizada a mayor concentración, es posible que aquí se esté manifestando la formación de dímeros de OCS. Si bien no se encontraron reportadas en la bibliografía las frecuencias correspondientes para los mismos en matriz de Ar, sí se hallaron numerosos estudios teóricos y experimentales al respecto, donde se ha demostrado la existencia de dímeros polares y no polares en otras condiciones.²¹ V. I. Lang y J. S. Winn reportaron con anterioridad dos bandas a 2052,5 y 2045,9 cm^{-1} que atribuyeron a efectos del sitio de matriz sobre la molécula de OCS.¹⁸

Por otro lado, se observan dos señales de muy baja intensidad en la región correspondiente a la absorción de la molécula de CO (ver Figura 3.1.2). Se encuentra una banda a $2138,5\text{ cm}^{-1}$, debida al CO libre aislado en matriz,²² y una segunda absorción a $2141,8\text{ cm}^{-1}$ asociada a CO complejoado con una molécula de F_2 .²³ La baja cantidad de CO que aparece en este estadio de la experiencia, es decir, previo a irradiación, es generado durante el depósito. Es consecuencia de la rápida reacción entre OCS y F_2 .

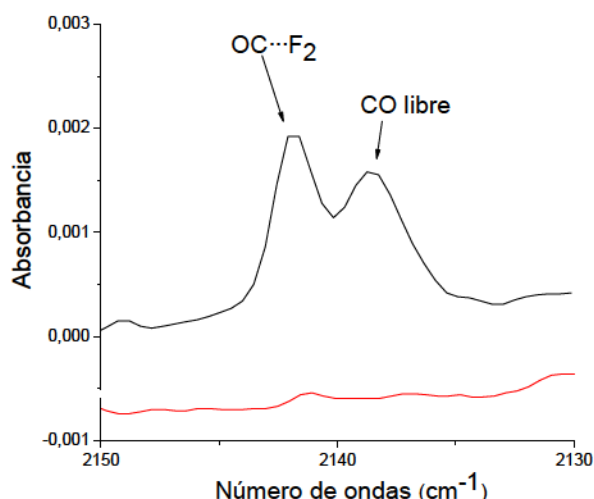


Figura 3.1.2. Espectros FTIR de las matrices de Ar conteniendo OCS y F_2 en la proporción 200:1:2 (arriba) y OCS en la proporción 200:1 (abajo) en la región de 2150 a 2130 cm^{-1} .

3.1.4. Fotoquímica de matrices

Luego del codepósito de las mezclas gaseosas, las matrices resultantes fueron sometidas a radiación UV de amplio espectro durante diferentes períodos de tiempo. Los cambios luego de cada irradiación fueron seguidos por espectroscopia FTIR. Se observan muchas nuevas absorciones a medida que se aumenta el tiempo de irradiación, con diferente comportamiento fotolítico. Simultáneamente, la banda en 2048 cm^{-1} , asociada al complejo molecular $\text{SCO}\cdots\text{F}_2$, disminuye durante los primeros minutos de exposición. Las bandas del OCS libre disminuyen sólo en un 20 % de su valor original (previo a la irradiación), luego de dos horas de fotólisis, lo que indica que la mayoría de los productos surgen a partir del complejo.

Otra herramienta para la asignación correcta de absorciones IR, que resulta de mucha utilidad, es el estudio cinético de las mismas, que permite agruparlas de

acuerdo a su comportamiento fotoquímico. Para ello, se integra el área bajo la curva de cada una y se grafica con el tiempo de irradiación. En muchos casos, donde las bandas de distintas especies aparecen superpuestas, es necesario hacer una deconvolución para llegar a diferenciarlas.

A partir de los cálculos teóricos, que se presentarán más adelante, y la comparación con moléculas relacionadas, especialmente FC(O)SCl^{24} y FC(O)SBr^4 , se puede inferir que las absorciones IR de la nueva especie, FC(O)SF , serán muy intensas en la región espectral correspondiente a los estiramientos C=O y C-F .

La Figura 3.1.3 (a) muestra la zona entre 1860 y 1790 cm^{-1} del espectro IR de la matriz que contiene la mezcla $\text{OCS: F}_2\text{: Ar}$ en la proporción $1:2:200$ para todos los tiempos de irradiación, y en la Figura 3.1.3.(b) se muestra la misma región para la mezcla $\text{OCS: F}_2\text{: Ar}$ en la proporción $1:2:600$. Se puede observar que la región no presenta absorciones al tiempo cero, es decir, en el primer espectro, y al primer minuto de fotólisis surgen claramente dos nuevas bandas en $1845,5$ y $1803,6/1800,8$; que aumentan con la exposición. Lo mismo se puede ver en la zona que corresponde a la vibración $\nu(\text{C-F})$, como muestran las Figuras 3.1.4 (a) y (b).

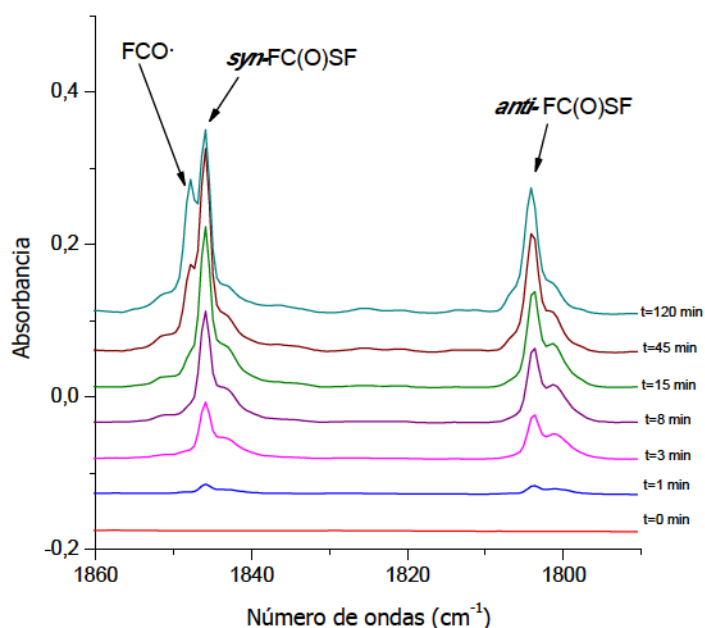


Figura 3.1.3. (a) Espectros FTIR de la matriz de Ar conteniendo OCS y F_2 ($\text{OCS:F}_2\text{:Ar}$, $1:2:200$) en la zona de 1860 a 1790 cm^{-1} inmediatamente luego del depósito (abajo) y luego de 1, 3, 8, 15, 45 y 120 minutos de fotólisis (desde abajo hacia arriba).

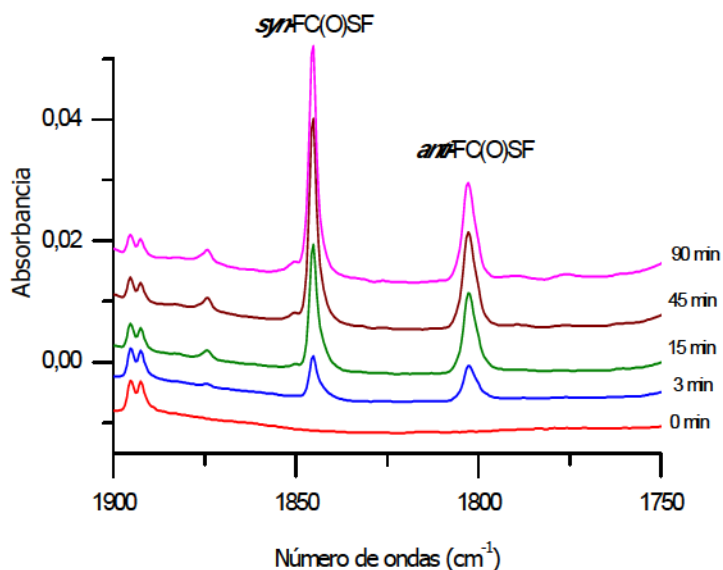


Figura 3.1.3. (b) Espectros FTIR de la matriz de Ar conteniendo OCS y F_2 ($OCS:F_2:Ar$, 1:2:600) en la zona de 1900 a 1750 cm^{-1} inmediatamente luego del depósito (abajo) y luego de 3, 8, 15, 45 y 90 minutos de fotólisis (desde abajo hacia arriba).

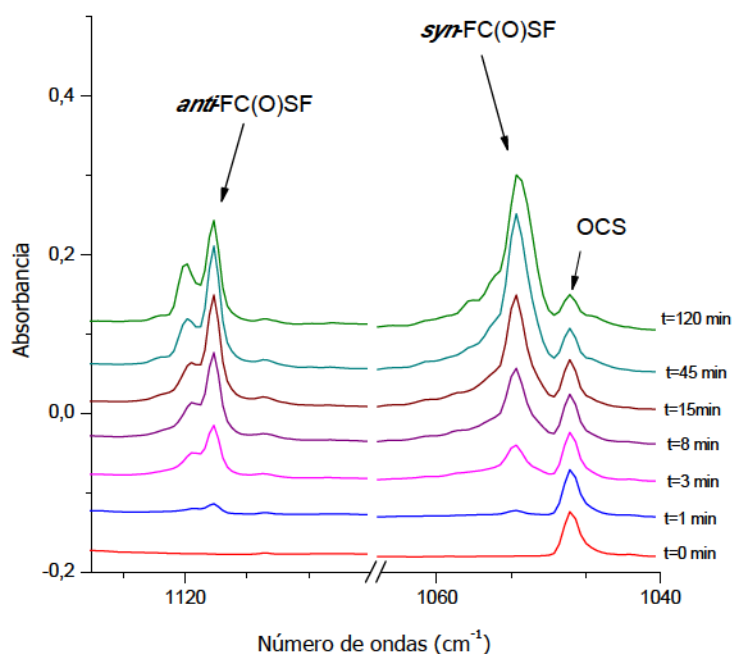


Figura 3.1.4. (a) Espectros FTIR de la matriz de Ar conteniendo OCS y F_2 ($OCS:F_2:Ar$, 1:2:200) en la zona de 1130 a 1040 cm^{-1} inmediatamente luego del depósito (abajo) y luego de 1, 3, 8, 15, 45 y 120 minutos de fotólisis (desde abajo hacia arriba).

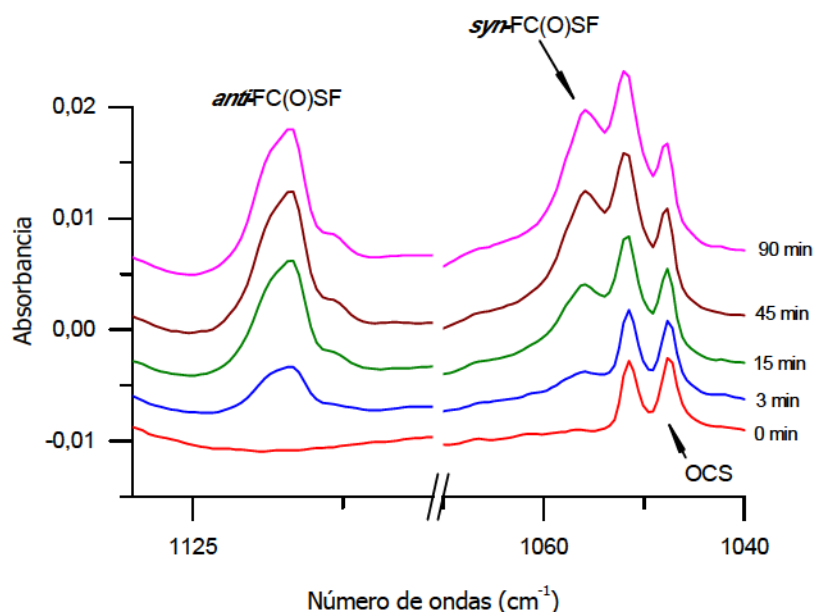


Figura 3.1.4. (b) Espectros FTIR de la matriz de Ar conteniendo OCS y F₂ (OCS:F₂:Ar, 1:2:600) en la zona de 1130 a 1040 cm⁻¹ inmediatamente luego del depósito (abajo) y luego de 3, 8, 15, 45 y 90 minutos de fotólisis (desde abajo hacia arriba).

En la Figura 3.1.5 se muestra el gráfico de las intensidades de estas cuatro absorciones (1845,5; 1803,6; 1116,6 y 1052,5 cm⁻¹) versus el tiempo de irradiación. Se puede ver que las cuatro bandas tienen un patrón de comportamiento similar. Sin embargo, si se grafican las intensidades relativas de estas absorciones con el tiempo de exposición, como se muestra en la Figura 3.1.6, se expresan dos especies. Una de ellas se refleja en el comportamiento de las bandas 1803,6/1800,8 y 1119,6/1116,6 cm⁻¹; mientras que la otra lo hace en el de las señales a 1845,5 y 1052,5 cm⁻¹.

Considerando este análisis, lo predicho por los cálculos teóricos y la comparación con moléculas relacionadas, se propone la formación del conformero *anti*-FC(O)SF, como responsable por las absorciones 1803,6/1800,8 cm⁻¹ y 1116,6 cm⁻¹; mientras que las de 1845,5 cm⁻¹ y 1052,5 cm⁻¹ corresponden al conformero *syn*-FC(O)SF. La Tabla 3.1.1 presenta los números de onda asignados a las formas *syn* y *anti* para diferentes moléculas FC(O)SX, demostrando que la concordancia es excelente y reforzando las asignaciones propuestas.

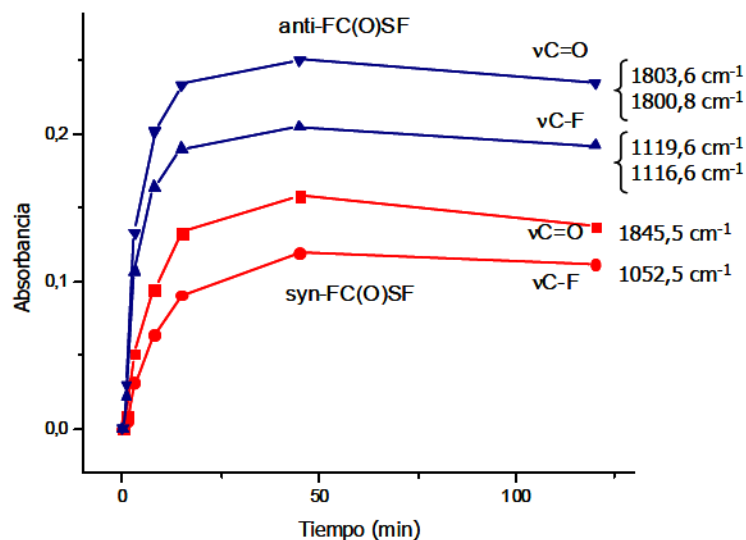


Figura 3.1.5. Intensidades en función del tiempo de irradiación de las bandas asignadas al *syn* y *anti* FC(O)SF en el espectro FTIR de una matriz conteniendo inicialmente OCS, F₂ y Ar en las proporciones 1:2:200.

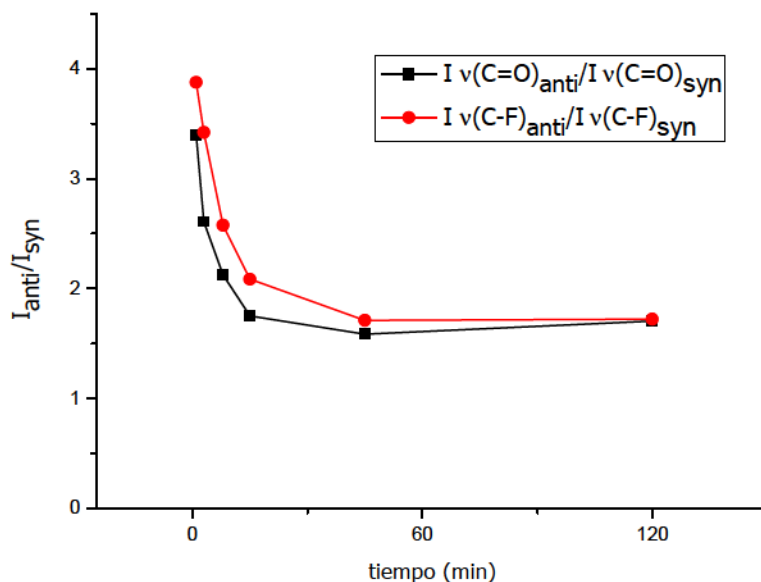


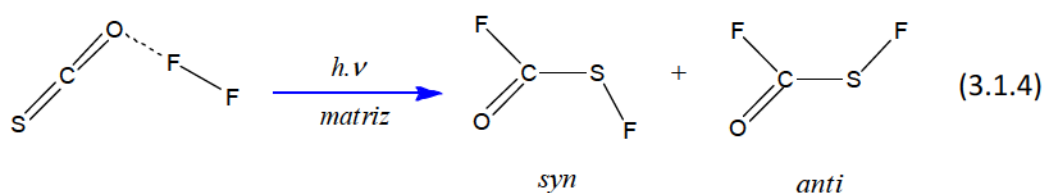
Figura 3.1.6. Intensidades relativas, en función del tiempo de irradiación, de las bandas asignadas a la forma *anti* del FC(O)SF respecto a las absorciones de la forma *syn* en el espectro IR de una matriz de Ar inicialmente contenido OCS, F₂ y Ar en las proporciones 1:2:200.

Tabla 3.1.1. Comparación de los número de ondas (en cm^{-1}) de las absorciones IR más intensas para las formas *anti* y *syn* de compuestos FC(O)SX (con $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) aislados en Ar sólido con los valores propuestos para el FC(O)SF .

FC(O)SF		FC(O)SCl^a		FC(O)SBr^b		Asignación
<i>syn</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>	
1845,5	1803,6 1800,8	1843	1803	1838	1800	$\nu(\text{C=O})$
1052,5	1119,6 1116,6	1044	1102	1043	1106	$\nu(\text{C-F})$

^aReferencia 3; ^bReferencia 4

La formación de los confórmeros *syn* y *anti* del FC(O)SF resulta ser la ruta principal de la reacción fotoquímica entre OCS y F_2 aislados en matriz de Ar (ecuación 3.1.4). Además, según la Figura 3.1.6, es mayor la proporción de la forma *anti* respecto del confórmero *syn* al comienzo de la irradiación, y luego decae hasta llegar a un valor aproximadamente constante. Si bien termodinámicamente, el *syn*- FC(O)SF es el más estable (de acuerdo a lo predicho por cálculos teóricos), estas consideraciones pierden importancia en condiciones de matriz. Por lo tanto, este resultado se puede interpretar de dos maneras: 1) la cinética de formación de cada confórmero es diferente, o 2) el *anti*- FC(O)SF se forma primero, lo que podría explicarse por la geometría del complejo molecular inicial entre OCS y F_2 que lo favorecería, y el confórmero *syn* se produciría luego, a través de un proceso de randomización.



Los cálculos teóricos predicen tres absorciones IR para cada confórmero en la zona entre 600 y 800 cm^{-1} , de baja a media intensidad, asignadas a los modos $\nu(\text{S-F})$, $\nu(\text{C-S})$ y $\delta(\text{C=O})_{\text{OOP}}$. Sin embargo, los espectros IR tomados luego de la irradiación están muy congestionados en esa región espectral, debido a la formación fotoquímica de varios productos, particularmente moléculas que tienen enlaces S-F , lo que dificulta (en algunos casos, impide) la visualización e identificación de las bandas que pertenecen a ambos confórmeros del FC(O)SF . A pesar de eso, por debajo de 600 cm^{-1} ,

se disciernen dos bandas en 477,8 y 509,9 cm^{-1} , atribuidas a la deformación $\delta(\text{O}=\text{C}-\text{S})$ del *anti* y *syn*-FC(O)SF, respectivamente. Esta asignación está basada en sus comportamientos en función del tiempo de irradiación y la correlación con los valores previstos por los cálculos computacionales.

Además de las absorciones asignadas al FC(O)SF, se observaron varias nuevas señales en el espectro IR de las matrices irradiadas, que se vuelven más importantes a mayores tiempos de irradiación. En la Tabla 3.1.2 se presenta una lista completa de los números de ondas, junto a las asignaciones propuestas y una comparación con valores reportados previamente.

Tabla 3.1.1. Números de ondas y asignaciones de las absorciones IR que surgen luego de la fotólisis UV-visible de amplio espectro de una matriz de Ar conteniendo una mezcla de OCS y F_2 a 15 K.

Matriz de Ar	Asignación		Números de ondas reportados previamente
$\nu [\text{cm}^{-1}]$	molécula	Modo vibracional	$\nu [\text{cm}^{-1}]$
2152,3 } 2150,1 } 2146,6 }	$\text{OC}\cdots\text{SF}_2$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	Este trabajo
2140,7			
1946,7 }			
1938,2 } 1935,9 }	$\text{OC}\cdots\text{S}$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	Este trabajo
1913,9 }			
1911,0 }	$\text{O}=\text{CF}_2$	$\nu(\text{C}=\text{O}) (\nu_1)$	1941,4 ^a
1907,6 }			
1905,8 }			
1899,9 }			
1847,5			
1845,5	$\text{FCO}\cdot$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	1855,0 ^b
1803,6 }	<i>syn</i> -FC(O)SF	$\nu(\text{C}=\text{O})$	Este trabajo
1800,8 }	<i>anti</i> -FC(O)SF	$\nu(\text{C}=\text{O})$	
1257,6 }	$\text{O}=\text{CF}_2$ $\text{O}=\text{CF}_2:\text{F}_2$	$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_2) (\nu_4)$	1237,8 ^a
1251,4 }			
1246,3 }			

Matriz de Ar	Asignación		Números de ondas reportados previamente
ν [cm ⁻¹]	molécula	Modo vibracional	ν [cm ⁻¹]
1119,6 } 1116,6 }	<i>anti</i> -FC(O)SF	$\nu(\text{CF})$	Este trabajo
1052,5	<i>syn</i> -FC(O)SF	$\nu(\text{CF})$	Este trabajo
972,8 } 968,1 }	O=CF ₂ :F ₂		-
965,7	O=CF ₂	$\nu_s(\text{CF}_2)$ (ν_2)	965,5 ^a
962,0	O=CF ₂ :F ₂		-
937,9	³² SF ₆	$\nu_{as}(\text{SF}_6)$	938,6 } 937,9 } ^c 937,6 }
920,0	³⁴ SF ₆	$\nu_{as}(\text{}^{34}\text{SF}_6)$	921,4 } 920,8 } ^d 920,3 }
884,0	SF ₄	$\nu_{as}(\text{SF}_4)$	884,0 ^e
856,7	SF ₄	$\nu_{as}(\text{SF}_4)$	859,7 } 856,4 } ^e
825,4 } 822,9 } 821,0 }	OC...SF ₂	$\nu_{as}(\text{SF}_2)$	Este trabajo
813,9	OC... ³⁴ SF ₂	$\nu_{as}(\text{}^{34}\text{SF}_2)$	Este trabajo
805,0 } 795,0 } 793,1 }	OC...SF ₂	$\nu_s(\text{SF}_2)$	Este trabajo
771,6 } 767,0 }	O=CF ₂	$\gamma(\text{CO}) \nu_4$	768,9 ^a
705,0 } 701,9 } 699,1 }	SF ₄	$\nu_{as}(\text{SF}_4)$	709 } 706 } ^e 704 }
552,5	SF ₄	$\delta(\text{SF}_2)$	552 ^e
528,2	SF ₄	$\delta(\text{SF}_2)$	529 ^e

Matriz de Ar	Asignación		Números de ondas reportados previamente
ν [cm ⁻¹]	molécula	Modo vibracional	ν [cm ⁻¹]
509,9	<i>syn</i> -FC(O)SF	$\delta(\text{O}=\text{C}-\text{S})$	Este trabajo
477,8	<i>anti</i> -FC(O)SF	$\delta(\text{O}=\text{C}-\text{S})$	Este trabajo

^a Referencia 20; ^b Referencia 30; ^c Referencia 32; ^d Referencia 33; ^e Referencia 34

La Figura 3.1.7 representa el espectro IR de la matriz conteniendo OCS: F₂: Ar en una proporción 1:2:200 para diferentes tiempos de irradiación, en la región de absorción espectral de la molécula de CO. Un grupo de absorciones en 2152,3/2150,1/2146,6 cm⁻¹, desplazadas hacia el azul respecto de la correspondiente a la molécula de CO libre, sugieren la formación de complejos moleculares entre CO y otro producto de la fotólisis. Otras dos señales, cercanas a 822 y 795 cm⁻¹, asignadas a SF₂ por comparación con los valores reportados,²⁵ responden al mismo comportamiento en función del tiempo de irradiación que el CO complejoado, como se muestra en la Figura 3.1.8. Se propone la formación de un complejo 1:1 entre CO y SF₂, presumiblemente a partir de la descomposición de los confórmeros FC(O)SF descriptos en la ecuación 3.1.5.

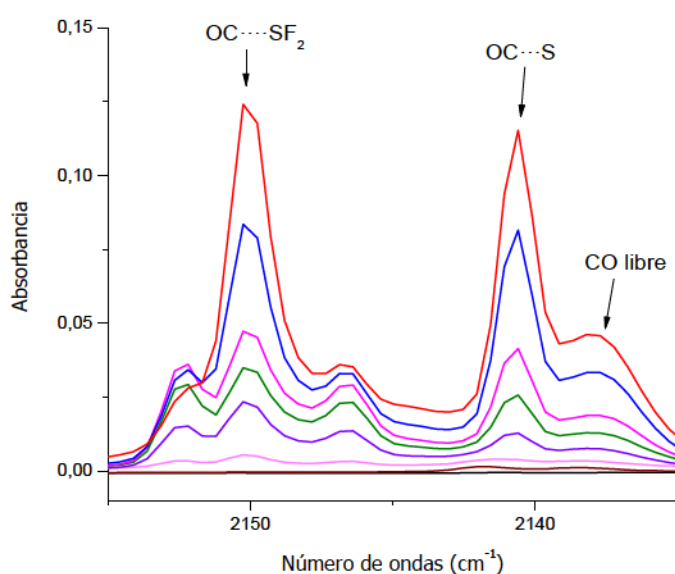


Figura 3.1.7. Espectros FTIR de una matriz de Ar conteniendo OCS y F₂ (OCS:F₂:Ar= 1:2:200) en la región 2155-2135 cm⁻¹ inmediatamente después del depósito (abajo) y luego de 1, 3, 8, 15, 45 y 120 minutos de fotólisis (de abajo hacia arriba).

El mecanismo propuesto fue encontrado como el principal camino fotoquímico para varios compuestos XC(O)SY , aislados en matrices sólidas inertes. Algunos sulfuros triatómicos inestables, como ClSF ,²⁶ BrSF ²⁷ y BrSCI ,¹¹ fueron aislados de FC(O)SCI , FC(O)SBr y ClC(O)SBr , respectivamente, usando esta estrategia. La fotólisis de ClC(O)SCI , aislado en matrices de Ar y N_2 , también sigue el mismo camino, dando lugar a la conocida molécula SCl_2 .²⁸ Los números de ondas experimentales de las absorciones asignadas al complejo molecular $\text{CO}\cdots\text{SF}_2$ concuerdan muy bien con el espectro simulado para estas especies, que se presenta en la sección 3.1.6.

Otra absorción observada en la Figura 3.1.7, en $2140,7\text{ cm}^{-1}$, coincide con la banda formada luego de la irradiación de una matriz de Ar conteniendo sólo OCS, por eso fue asignada a la molécula de CO interactuando con un átomo de S en el mismo sitio de matriz.

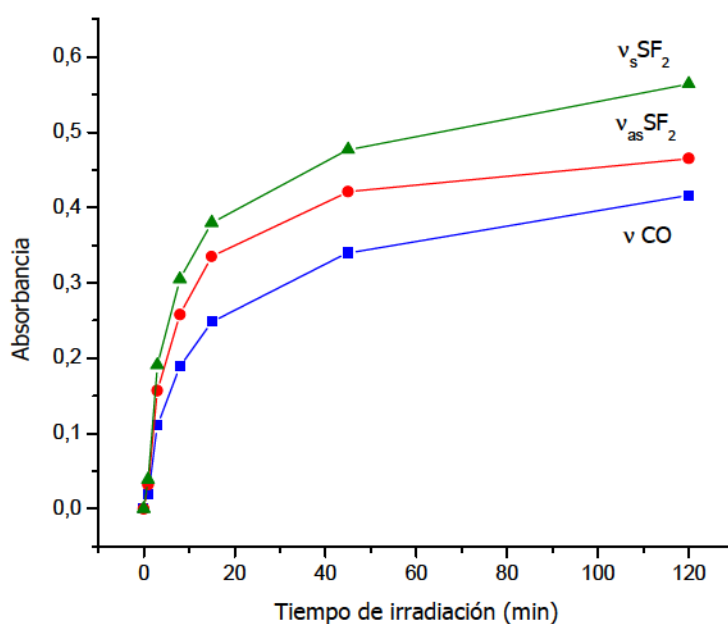


Figura 3.1.8. Intensidad en función del tiempo de irradiación de las bandas asignadas al complejo molecular $\text{OC}\cdots\text{SF}_2$ en el espectro IR de una matriz de Ar inicialmente conteniendo OCS, F_2 y Ar en las proporciones 1:2:200.

Debido a la alta dilución de los reactivos en la matriz, y también considerando el equilibrio descrito por la ecuación 3.1.3, es posible pensar que algunos sitios de matriz fueron ocupados por el complejo $\text{OCS}\cdots\text{F}_2$, mientras que otros alojaron sólo una molécula de OCS o F_2 . Los espectro IR resultantes podrían, entonces, ser interpretados como la suma de los productos de fotólisis formados en cada sitio de matriz. Resultados similares fueron encontrados en la fotólisis de OCSe aislado en Ar sólido, donde se observó la banda $2140,1\text{ cm}^{-1}$ asociada al complejo $\text{CO}\cdots\text{Se}$.^{12, 29}

Otra especie generada en la fotólisis de esta matriz es el difluorofosgeno, $\text{O}=\text{CF}_2$. Además, de las absorciones IR ya presentes en el espectro tomado antes de irradiar, se observa que aparecen algunas bandas nuevas, ligeramente desplazadas a menores números de ondas respecto del $\text{O}=\text{CF}_2$ libre, revelando algún tipo de complejación, probablemente con F_2 (ver Tabla 3.1.2). Por comparación con estudios previos de reacciones fotoquímicas en matriz, donde se han estudiado las interacciones entre CO y moléculas de halógenos e interhalógenos,¹⁵ la formación de difluorofosgeno puede ser atribuida a la reacción entre CO y F_2 catalizada por luz, como se describe con la ecuación 3.1.6.



La particular banda que se descubre en $1847,5\text{ cm}^{-1}$, en el espectro tomado luego de 45 minutos de fotólisis (ver Figura 3.1.3 y Tabla 3.1.2), fue asignada al radical $\text{FCO}\cdot$, de acuerdo con el valor reportado.³⁰ Este radical puede ser atribuido a la migración de átomos de F y su reacción con CO , o bien a la descomposición fotoquímica de moléculas de FC(O)SF o $\text{O}=\text{CF}_2$. Esta banda no se registra, en cambio, en los espectros tomados durante la experiencia realizada con la mezcla de menor concentración ($\text{OCS}:\text{F}_2:\text{Ar}$, 1:2:600 torr).

Varias absorciones aparecen en la región espectral por debajo de 950 cm^{-1} en ambas experiencias [ver Figura 3.1.9 (a) y (b)]. Como se presenta en la Tabla 3.1.2, la comparación con valores previamente reportados en matriz de Ar de compuestos SF_x , con $x=2, 4, 6$, nos permite proponer la formación fotoquímica de estas moléculas en la matriz. Como ya se mencionó antes, la especie SF_2 aparentemente se compleja con moléculas de CO , mientras que los compuestos SF_x , SF_4 ³¹ y SF_6 ^{32, 33} parecen estar aislados, al menos, sobre la base de sus espectros IR. Se podría proponer la formación del radical SF_5 , pero las evidencias no son concluyentes, ya que las dos absorciones reportadas para esta especie, cerca de 812 y 552 cm^{-1} ,³⁴ están en la misma región que las bandas asignadas a $\text{OC}\cdots\text{SF}_2$ y SF_4 , respectivamente. La comparación de sus comportamientos en función del tiempo de irradiación, señalado en la Figura 3.1.10, muestra que la formación de la especie que contiene el mayor número de átomos de flúor, SF_6 , se favorece a mayores tiempos de irradiación.

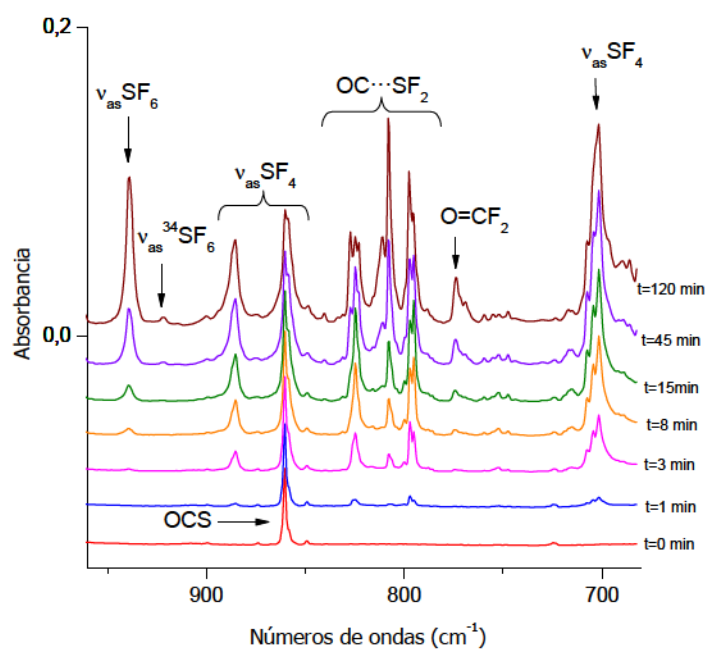


Figura 3.1.9. (a). Espectros FTIR de una matriz de Ar conteniendo OCS y F_2 ($OCS:F_2:Ar = 1:2:200$) en la región $950-680\text{ cm}^{-1}$ luego del depósito (abajo) y después de 1, 3, 8, 15, 45 y 120 minutos de fotólisis (de abajo hacia arriba).

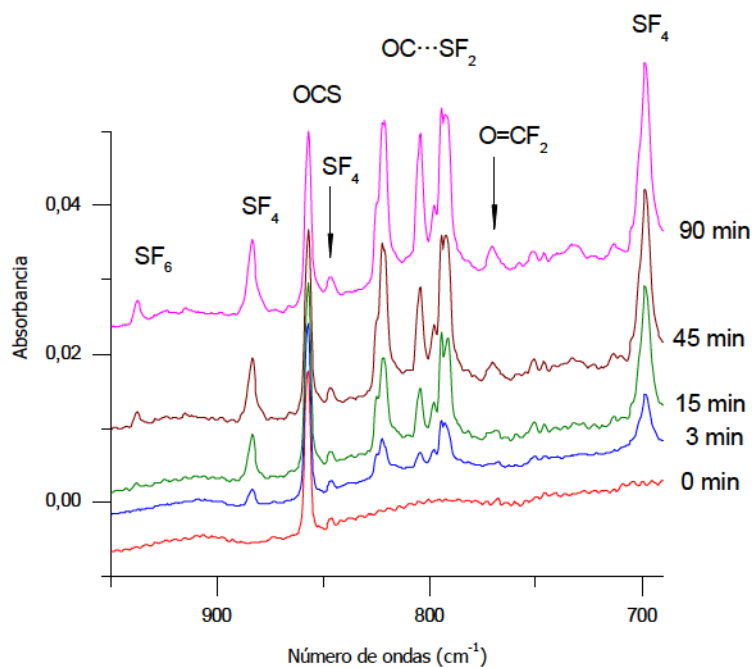


Figura 3.1.9. (b). Espectros FTIR de una matriz de Ar conteniendo OCS y F_2 ($OCS:F_2:Ar = 1:2:600$) en la región $950-680\text{ cm}^{-1}$ luego del depósito (abajo) y después de 3, 8, 15, 45 y 90 minutos de fotólisis (de abajo hacia arriba).

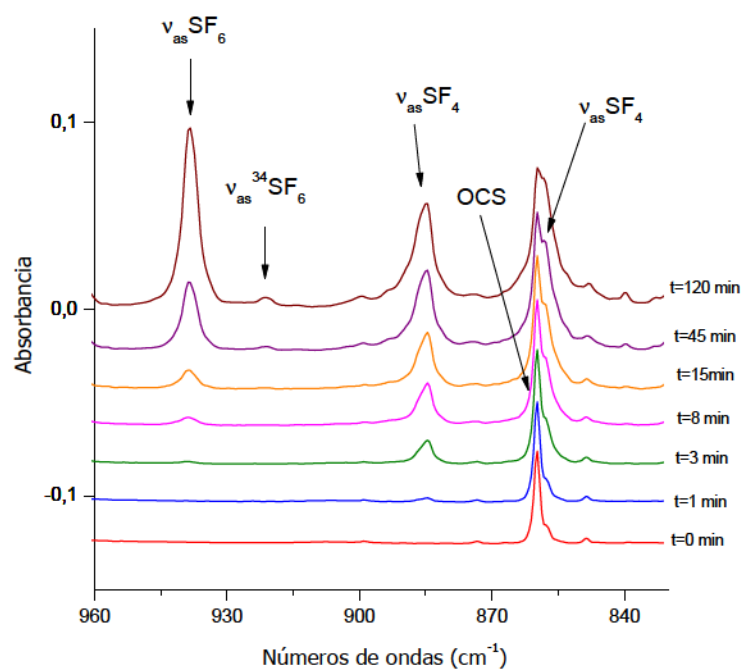


Figura 3.1.10. Espectros FTIR de una matriz de Ar conteniendo OCS y F_2 (OCS: F_2 :Ar= 1:2:200) en la región $960\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ luego del depósito (abajo) y después de 1, 3, 8, 15, 45 y 120 minutos de fotólisis (de abajo hacia arriba).

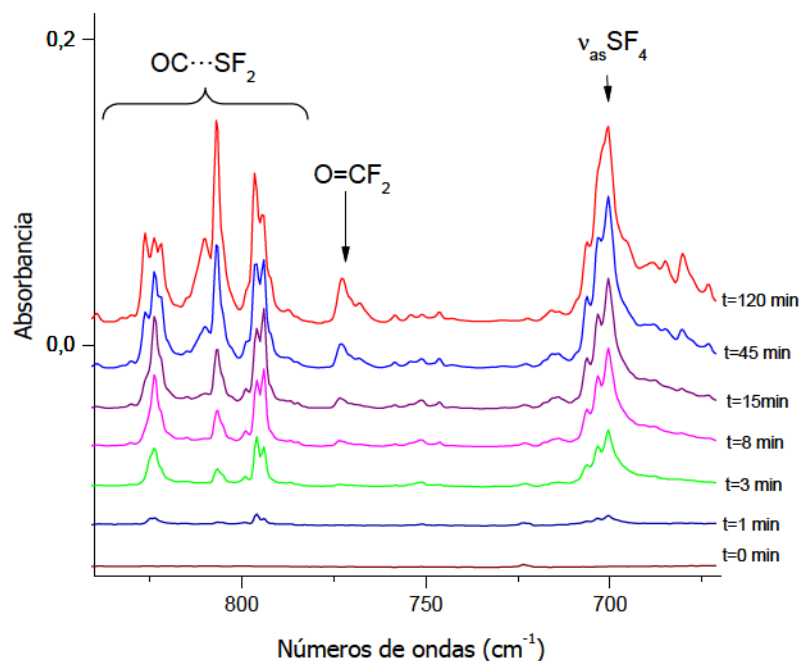


Figura 3.1.11. Espectros FTIR de una matriz de Ar conteniendo OCS y F_2 (OCS: F_2 :Ar= 1:2:200) en la región $840\text{--}660\text{ cm}^{-1}$ luego del depósito (abajo) y después de 1, 3, 8, 15, 45 y 120 minutos de fotólisis (de abajo hacia arriba).

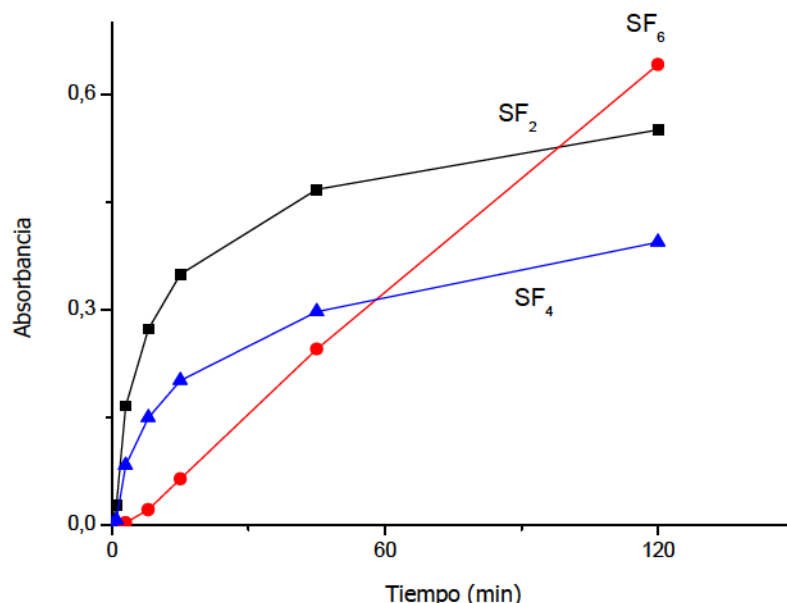


Figura 3.1.12. Intensidades en función del tiempo de irradiación de bandas asignadas a SF₂, SF₄ y SF₆ en el espectro IR de una matriz de Ar inicialmente conteniendo OCS, F₂ y Ar en las proporciones 1:2:200.

3.1.5. Cálculos computacionales

Todos los cálculos quimicocuánticos se realizaron con el Programa Gaussian 03. Se utilizaron distintos métodos, MP2 y de la Teoría de Funcionales de la Densidad (B3LYP), en combinación con diferentes bases (6-311+G*, aug-cc-pVDZ).

Se optimizaron las geometrías de las diferentes especies usando técnicas de gradientes estándares y relajando en simultáneo todos los parámetros geométricos. Las propiedades vibracionales calculadas corresponden en todos los casos a la energía potencial mínima para la cual no se encontraron frecuencias imaginarias.

Las energías de enlace de los complejos moleculares fueron calculadas usando la corrección propuesta por Nagy et al.³⁵ Los errores por superposición de base fueron calculados aplicando el procedimiento de counterpoise desarrollado por Boys y Bernardi.³⁶

3.1.5.1. Fluoruro de fluorocarbonilsulfenilo, $FC(O)SF$

Se buscaron las estructuras de menor energía por tres métodos teóricos, B3LYP/6-311+G*, B3LYP/aug-cc-pVDZ y MP2/6-311+G*. Se hallaron dos estructuras de mínima energía para el $FC(O)SF$, ambas planas. La forma *syn*, con un ángulo de torsión de 0 grados entre el doble enlace C=O y el enlace simple S-F, y la forma *anti*, donde el mismo ángulo es de 180 grados. Ambas se muestran en la Figura 3.1.13

Los parámetros geométricos se presentan en la Tabla 3.1.2. Se predice que el conformero *syn* es el más estable. Este resultado coincide con lo observado para otras moléculas del tipo $XC(O)SY$ estudiadas anteriormente (se puede consultar, por ejemplo, en las referencias 9 y 28), donde tanto en los resultados teóricos como experimentales se ha encontrado que el conformero *syn* es el de menor energía. Puede hallarse una explicación satisfactoria para estas observaciones en términos del efecto anomérico generalizado. Para este caso, las interacciones entre los pares libres σ del átomo de azufre y los orbitales antienlazantes $\sigma^*_{C=O}$ y σ^*_{C-F} son las que favorecen la configuración con el ángulo de torsión $\tau(O=C-S-F)$ igual a 0° .^{37,38}

Las diferencias energéticas entre ambos conformeros, corregidas por la energía de punto cero, se presentan en la Tabla 3.1.3. Se puede observar que, a 25 °C, se espera una población de aproximadamente el 80% para el conformero *syn*, más estable. También se evaluó la barrera energética para el cambio conformacional *syn-anti*, que ocurriría a través de una forma *gauche*, de máxima energía y los resultados se presentan en la misma tabla.

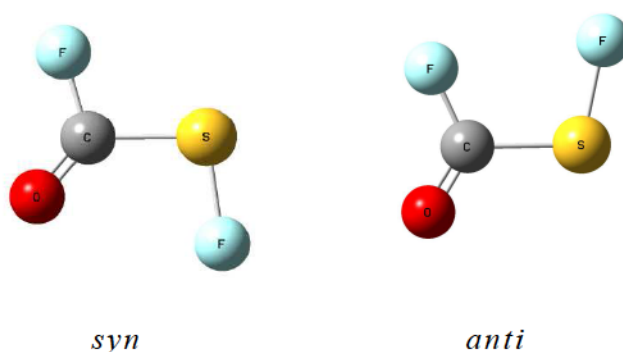


Figura 3.1.13. Modelos moleculares del *syn* y *anti*- $FC(O)SF$ calculados con la aproximación B3LYP/6-311+G*.

Tabla 3.1.2. Parámetros geométricos (distancias en Å, ángulos en grados) calculados para el *syn*- y *anti*-FC(O)SF.

Parámetros geométricos	B3LYP/6-311+G*		B3LYP/ aug-cc-pVDZ		MP2/6-311+G*	
	<i>syn</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>
r(C=O)	1,174	1,183	1,181	1,190	1,182	1,190
r(C-F)	1,360	1,337	1,368	1,344	1,358	1,336
r(C-S)	1,766	1,763	1,770	1,768	1,756	1,754
r(S-F)	1,644	1,652	1,653	1,660	1,638	1,643
α (F-C-S)	105,5	114,0	105,2	113,9	105,7	113,8
α (F-C=O)	124,2	124,4	124,1	124,4	124,3	124,4
α (O=C-S)	130,3	121,5	130,7	121,7	130,0	121,9
α (C-S-F)	98,0	102,5	98,1	102,4	97,5	101,7
τ (O=C-S-F)	0,0	180,0	0,0	180,0	0,0	180,0

Tabla 3.1.3. Diferencias de energías (en Kcal/mol), poblaciones relativas y energías de barrera calculadas para los conformeros *syn* y *anti*-FC(O)SF.

	B3LYP/ 6-311+G*	B3LYP/ aug-cc-pVDZ	MP2/ 6-311+G*
ΔE_{a-s}	0,60	0,81	1,00
ΔH_{a-s}	0,61	0,82	1,01
ΔG_{a-s}	0,56	0,77	0,93
% <i>syn</i>	71,9	78,7	83,1
% <i>anti</i>	28,1	21,3	16,9
$\Delta E_{(barrera)}$	7,41	16,16	6,19

Se calcularon las frecuencias vibracionales para caracterizar a las estructuras como mínimos de energía, se analizaron los espectros teóricos y se compararon con las observaciones experimentales. La Tabla 3.1.4 compila los números de ondas de las frecuencias armónicas calculadas para los confórmeros *syn* y *anti*, junto a las absorciones experimentales. Las intensidades IR que predicen los cálculos para los modos fundamentales, también incluidas en la tabla, concuerdan con las registradas experimentalmente. Los modos $\nu(\text{C}=\text{O})$ y $\nu(\text{C}-\text{F})$ observados en los espectros como consecuencia de la reacción fotoquímica entre OCS y F_2 , son los más intensos en los espectros teóricos. El resto de los modos fundamentales tienen intensidades relativas más bajas. Como ya se mencionó, en la zona espectral que se encuentra entre 800 cm^{-1} y 400 cm^{-1} , sólo se puede distinguir la absorción correspondiente al modo $\delta(\text{O}=\text{C}-\text{S})$ para cada confórmero. Los otros tres modos que se esperan en el región ($\nu(\text{S}-\text{F})$, $\nu(\text{C}-\text{S})$ y $\delta(\text{C}=\text{O})_{\text{oop}}$) no pueden ser asignados experimentalmente por encontrarse, seguramente, enmascarados tras las absorciones intensas que pertenecen a las especies SF_x .

También se calcularon los números de ondas de las frecuencias anarmónicas, utilizando los mismos métodos. En este caso, las bandas $\nu(\text{C}=\text{O})$ fundamentales se predicen a $1850,0$ y $1829,3\text{ cm}^{-1}$ para *syn* y *anti* $\text{FC}(\text{O})\text{SF}$, respectivamente, mientras que los valores teóricos para el modo $\nu(\text{C}-\text{F})$ son $984,4$ (*syn*) y $1079,3\text{ cm}^{-1}$ (*anti*). En la Tabla 3.I del Anexo se listan las frecuencias anarmónicas halladas y las asignaciones propuestas.

3.1.5.2. Complejos moleculares entre OCS y F_2

Para la interpretación de los espectros IR tomados luego del depósito de la mezcla de OCS y F_2 , se investigó teóricamente la formación de complejos moleculares 1:1 entre las dos especies. Como punto de partida para la búsqueda de estructuras estables, se consideraron estudios previos de complejos de van der Waals entre OCS y Cl_2 , o Br_2 . Para estos sistemas, los cálculos computacionales predicen tres complejos posibles, en coincidencia con las observaciones de las experiencias de matrices.¹³ En la más estable, el átomo de azufre del OCS coordina con el átomo de halógeno de la molécula del dihalógeno, en una forma angular. En las otras dos, el OCS interacciona a través del átomo de oxígeno, formando una estructura lineal o angular. Para el sistema OCS: F_2 sólo dos posibles representaciones corresponden a mínimos de energía. Ambos complejos presentan geometría angular, como marca la Figura 3.1.14. La tercer estructura, con geometría lineal, no corresponde a un mínimo de energía, ya que su espectro vibracional teórico presenta frecuencias imaginarias, por lo que no fue considerado.

Tabla 3.1.4. Frecuencias IR experimentales y teóricas para el *syn* y el *anti*-FC(O)SF (los números de ondas se expresan en cm^{-1} y las intensidades relativas se dan entre paréntesis).

syn-FC(O)SF			anti-FC(O)SF			Asignación propuesta
Matriz de Ar	Cálculos teóricos		Matriz de Ar	Cálculos teóricos		
ν [cm ⁻¹]	B3LYP/ 6-311+G*	MP2/ 6-311+G*	ν [cm ⁻¹]	B3LYP/ 6-311+G*	MP2/ 6-311+G*	
1845,5 (100)	1910,9 (100)	1895,6 (83)	$\left. \begin{matrix} 1803,6 \\ 1800,8 \end{matrix} \right\} (100)$	1857,4(100)	1851,3 (92)	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1052,5 (70)	1025,0 (98)	1055,5 (100)	$\left. \begin{matrix} 1119,6 \\ 1116,6 \end{matrix} \right\} (82)$	1109,0 (93)	1137,5 (100)	$\nu(\text{C}-\text{F})$
	766,3 (17)	782,1 (18)		739,5 (25)	754,6 (29)	$\nu(\text{S}-\text{F})$
	737,4 (8)	749,4 (8)		749,0 (3)	766,5 (<1)	$\nu(\text{C}-\text{S})$
	620,3 (3)	627,5 (2)		628,7 (3)	634,8 (3)	$\delta(\text{C}=\text{O})_{\text{oop}}$
509,9 (4)	501,1 (1)	517,4 (2)	477,8 (4)	471,9 (3)	487,0 (4)	$\delta(\text{O}=\text{C}-\text{S})$
	371,3 (<1)	385,0 (<1)		396,2 (<1)	410,3 (<1)	$\delta(\text{F}-\text{C}-\text{S})$
	200,4 (<1)	211,2 (1)		199,7 (1)	215,7 (2)	$\delta(\text{F}-\text{S}-\text{C})$
	139,8 (<1)	137,7 (<1)		123,9 (<1)	113,2 (1)	τ

Para la interpretación de las dos representaciones halladas se utilizó el modelo “donor-aceptor” o modelo de transferencia de carga, que se describe detalladamente en el Capítulo 4 de la Tesis de la Dra. Lorena Picone. Este modelo permite explicar las interacciones que dan lugar a la formación de un complejo de van der Waals a través de la transferencia de carga desde un orbital donador de una molécula hacia un orbital aceptor de otra, que origina una energía de estabilización orbital. En base a este modelo, se calcularon las energías de enlace, carga neta transferida, la estabilización orbital calculadas con B3LYP/6-311+G* para los dos complejos propuestos entre OCS y F₂. Toda esta información se compila en la Tabla 3.1.5. También esta tabla presenta las correcciones calculadas para la energía de estabilización considerando el error de superposición de bases. Dichas correcciones se basan en la corrección de sobrepeso (CP), que se detalla en la bibliografía.

Los parámetros geométricos calculados con la misma aproximación se muestran en la Tabla 3.1.6, donde también se calcula la distancia de penetración de van der Waals, d_p , definida por la ecuación 3.1.7.

$$d_p = r_{vdw} - r_{eq} \quad (3.1.7)$$

Este valor, definido como la diferencia entre la sumatoria de los radios de van der Waals (r_{vdw}) y el radio de equilibrio (r_{eq}) del complejo, es un criterio que permite evaluar la aplicabilidad del modelo “donor-aceptor” al caso particular. Debe existir un buen solapamiento entre los orbitales donador y aceptor para que la transferencia de carga ocurra. Para valores de $d_p \geq 0,1 \text{ \AA}$, el modelo es suficiente para describir las interacciones y la geometría del complejo molecular. A menor solapamiento, menor energía de estabilización orbital y menor transferencia de carga.



Figura 3.1.14. Modelos para los diferentes complejos 1:1 entre OCS y F₂, calculados con la aproximación B3LYP/6-311+G*.

Tabla 3.1.5. Energías $\Delta E^{S/Corr}$, ΔE^{CP} y ΔE , correcciones BSSE y GEOM, cargas transferidas (q) y energías de estabilización orbital, calculadas con la aproximación B3LYP/ 6-311+ G*, para los complejos SCO...F₂ y OCS...F₂.

Complejo molecular	$\Delta E^{S/Corr}$ (kcal/mol)	ΔE^{CP} (kcal/mol)	BSSE (kcal/mol)	GEOM (kcal/mol)	ΔE (kcal/mol)	q (e)	$\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)*}$ (kcal/mol)	Interacción orbital
SCO...F ₂	-0,63	-0,27	-0,47	+0,11	-0,16	0,031	-0,16	$n_O \rightarrow \sigma_{F_2}^*$
OCS...F ₂	-1,09	-1,07	-0,33	+0,31	-0,76	0,082	-9,16	$n_S \rightarrow \sigma_{F_2}^*$

Tabla 3.1.6. Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) para los complejos estables hallados entre OCS y F₂, calculados con la aproximación B3LYP/6-311+G*.

Complejo molecular	α	r_{eq}	r_{vdw}^a	d_p^b
SCO...F ₂	143,6	2,7	3,0	0,3
OCS...F ₂	88,0	2,8	3,3	0,6

^a Sumatoria de radios de van der Waals, tomados de la referencia 36

^b distancia de penetración de van der Waals, $d_p = r_{vdw} - r_{eq}$

La comparación de la evidencia experimental con los espectros teóricos obtenidos para ambos complejos (ver Tabla 3.1.7) nos permite concluir que la representación en la cual el átomo de oxígeno del OCS interacciona con la molécula de F₂ es la que mejor reproduce el corrimiento de $\Delta\nu(C=O) = -2,0 \text{ cm}^{-1}$ observado en el espectro del depósito previo a la fotólisis. Por otro lado, la activación de la vibración correspondiente al estiramiento del enlace F-F es de muy baja intensidad, según los cálculos, lo que concuerda con que no llegue a observarse en el espectro IR de la matriz de Ar donde se detecta el complejo, en contraste con lo que ocurriría si la interacción en el complejo fuese a través del átomo de azufre del OCS. La activación de $\nu(F-F)$ fue previamente reportada para el complejo molecular OCS...F₂.⁸ La Figura 3.1.15 muestra una representación esquemática de la interacción orbital entre el par libre de un átomo de oxígeno del OCS y el orbital vacío σ antienlazante de la molécula de F₂ en el complejo SCO...F₂.

Tabla 3.1.7. Espectros IR calculados de los complejos moleculares $\text{OCS}\cdots\text{F}_2$ y $\text{SCO}\cdots\text{F}_2$, usando los métodos B3LYP y MP2 (número de ondas en cm^{-1} ; las intensidades relativas se dan entre paréntesis).

B3LYP/6-311+G*			MP2/6-311+G*			Asignación
$\text{S}=\text{C}=\text{O}\cdots\text{F}_2$	$\text{O}=\text{C}=\text{S}\cdots\text{F}_2$	OCS	$\text{S}=\text{C}=\text{O}\cdots\text{F}_2$	$\text{O}=\text{C}=\text{S}\cdots\text{F}_2$	OCS	
2114,5 (100)	2121,5 (100)	2116,3 (100)	2099,3 (100)	2101,7 (100)	2101,4 (100)	$\nu(\text{C}=\text{O})$
973,7 (<1)	748,2 (46)	-	885,5(<1)	870,0 (1)	-	$\nu(\text{F}-\text{F})$
877,9 (1)	867,7 (1)	875,8 (1)	902,3 (1)	899,5 (1)	901,5 (1)	$\nu(\text{C}=\text{S})$
517,4 (<1)	507,2 (<1)	511,5 (<1)	508,7 (<1)	494,7(<1)	494,7 (<1)	$\delta \text{ OCS}$
513,2 (<1)	506,2 (<1)	511,5 (<1)	498,6 (<1)	494,5 (<1)	494,7 (<1)	$\delta \text{ OCS}$

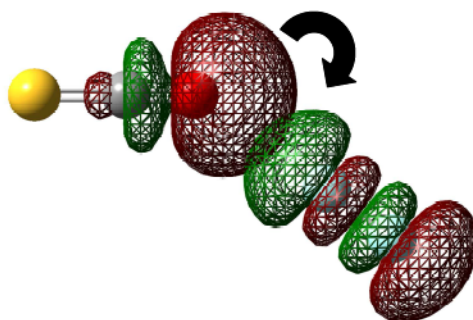


Figura 3.1.15. Representación esquemática de la interacción orbital entre el par libre del átomo de oxígeno del OCS y el orbital desocupado σ antienlazante de la molécula de F_2 en el complejo $\text{SCO}\cdots\text{F}_2$.

3.1.5.3. Complejos moleculares de CO con F_2 y SF_2

Se investigaron diferentes complejos moleculares 1:1 entre CO y F_2 o SF_2 . Los resultados para el sistema CO/ F_2 (energía de estabilización orbital, carga transferida, correcciones a la energía y parámetros geométricos) se presentan en las Tablas 3.1.8, 3.1.9 y 3.1.10. En estudios realizados previamente, se ha encontrado que, para el caso de CO con diferentes halógenos e interhalógenos,^{39,40} todos los complejos 1:1 de van

der Waals estables entre estos monómeros son lineales. Por este motivo, se estudió esa geometría para este caso, como muestra el esquema de la Figura 3.1.16.

La principal motivación para realizar estos cálculos fue la comparación entre los números de ondas observados experimentalmente con los correspondientes a las diferentes estructuras de complejos moleculares, como un criterio muy útil para realizar la asignación. Según lo reportado previamente para los complejos que pueden formarse en el sistema CO/XY (con X, Y= halógenos),⁴¹ existen diferentes estructuras lineales posibles, ya que el donador puede ser tanto el átomo de oxígeno como el de carbono en la molécula de CO. En este caso, el corrimiento experimental que se observa hacia menores números de ondas para la vibración del CO en el complejo, comparada con el CO libre, es consistente con lo que predice la estructura OC...F₂. Además, la energía de estabilización calculada para este complejo respecto de los monómeros es mayor que la correspondiente a la forma CO...F₂. Por lo tanto, se propone el complejo OC...F₂ como la estructura más probable. En la Figura 3.1.17 se muestra la interacción entre el orbital no enlazante del átomo de C y el orbital σ^* antiligante de la molécula de F₂, interacción que da lugar a la transferencia de carga.



Figura 3.1.16. Modelos de los complejos moleculares entre CO y F₂, calculados con la aproximación B3LYP/6-311+G*.

Tabla 3.1.8. Energías $\Delta E^{S/Corr}$, ΔE^{CP} y ΔE , correcciones BSSE y GEOM, cargas transferidas (q) y energías de estabilización orbital, calculadas con la aproximación B3LYP/ 6-311+ G*, para los complejos CO...F₂ y OC...F₂.

Complejo molecular	$\Delta E^{S/Corr}$ (kcal/mol)	ΔE^{CP} (kcal/mol)	BSSE (kcal/mol)	GEOM (kcal/mol)	ΔE (kcal/mol)	q (e)	$\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)*}$ (kcal/mol)	Interacción orbital
CO...F ₂	-0,32	-0,05	-0,27	+7,0 .10 ⁻⁴	-0,05	0,00014	-0,12	$n_O \rightarrow \sigma_{F_2}^*$
OC...F ₂	-0,72	-0,41	-0,34	+0,03	-0,38	0,014	-1,52	$n_C \rightarrow \sigma_{F_2}^*$

Tabla 3.1.9. Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) para los complejos estables hallados entre CO y F₂, calculados con la aproximación B3LYP/6-311+G*.

Complejo molecular	α	r_{eq}	r_{vdw}^a	d_p^b
CO...F ₂	180,0	2,9	3,0	0,1
OC...F ₂	180,0	2,8	3,2	0,4

^a Sumatoria de radios de van der Waals, tomados de la referencia 36

^b distancia de penetración de van der Waals, $d_p = r_{vdw} - r_{eq}$

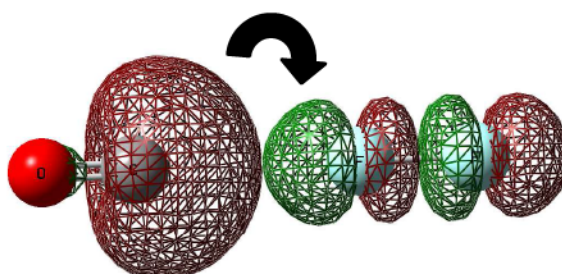


Figura 3.1.17. Representación esquemática de la interacción orbital entre el par libre del átomo de C del CO y el orbital desocupado σ antienlazante de la molécula de F₂ en el complejo OC...F₂.

Tabla 3.1.10. Espectros IR calculados de los complejos moleculares OC...F₂ y CO...F₂, usando la aproximación B3LYP/6-311+G* (número de ondas en cm⁻¹; las intensidades relativas se dan entre paréntesis).

CO...F ₂		OC...F ₂		Experimental		Asignación
ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹) ^a	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹) ^a	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹) ^a	
2210,1 (100)	-1,6	2216,4 (100)	+4,7	2141,8	+3,3	ν (CO)
977,0 (<1)		934,4 (21)				ν (F ₂)

^a $\Delta\nu = \nu_{complejo} - \nu_{monomero}$

Para los cálculos teóricos de complejos entre CO y SF₂, se trabajó con la misma aproximación que en los expuestos anteriormente. Por analogía con complejos ya estudiados, como los compuestos entre CO y dihaluros de selenio (SeCl₂, SeF₂),²³ se estudiaron las geometrías similares a las observadas en esos casos, dado que se esperaban interacciones orbitales del mismo tipo por la semejanza entre los sistemas.

Se encontraron dos estructuras posibles diferentes para los complejos 1:1 entre CO y SF₂, como se puede ver en la Figura 3.1.18. En la más estable, los dos monómeros se mantienen unidos a través de una interacción orbital que ocurre entre el par libre localizado en el átomo de carbono del CO con un orbital σ_{SF} antienlazante de la molécula de SF₂ (ver Figura 3.1.1.9.). Mientras que en la segunda estructura, el átomo de oxígeno del CO es el que actúa como donador de electrones. Nuevamente, se debe prestar especial atención a la comparación entre el corrimiento experimental de la banda fundamental del CO, $\nu(C=O)$, que es de +11,6 cm⁻¹ con respecto al CO libre aislado en Ar sólido, mientras que los calculados son +14,7 y -7,9 cm⁻¹ para OC...SF₂ y CO...SF₂ respectivamente. Por ese motivo, se propone que la primer estructura es la que se forma en la matriz de Ar analizada.

La Figura 3.1.18 muestra los modelos de complejos moleculares 1:1 hallados con la aproximación B3LYP/6-311+G*. Las Tablas 3.1.11, 3.1.12 y 3.1.13 incluyen la información sobre los complejos estudiados para el sistema CO/SF₂.

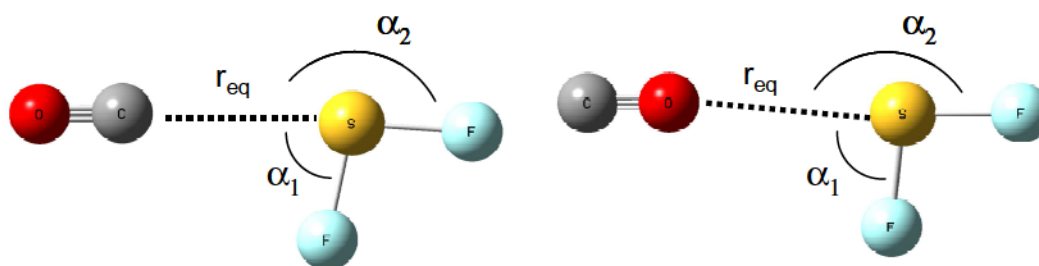


Figura 3.1.18. Modelos de complejos moleculares para el sistema CO/SF₂ hallados con la aproximación B3LYP/6-311+G*.

Tabla 3.1.11. Energías $\Delta E^{S/Corr}$, ΔE^{CP} y ΔE , correcciones BSSE y GEOM, cargas transferidas (q) y energías de estabilización orbital, calculadas con la aproximación B3LYP/6-311+ G* para los complejos CO...SF₂ y OC...SF₂.

Complejo molecular	$\Delta E^{S/Corr}$ (kcal/mol)	ΔE^{CP} (kcal/mol)	BSSE (kcal/mol)	GEOM (kcal/mol)	ΔE (kcal/mol)	q (e)	$\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)*}$ (kcal/mol)	Interacción orbital
OC...SF ₂	-1,37	-1,11	-0,29	0,03	-1,08	0,0081	-2,00	$n_C \rightarrow \sigma_{SF}^*$
CO...SF ₂	-0,66	-0,58	-0,23	+0,15	-0,43	0,0019	-0,27	$n_O \rightarrow \sigma_{SF}^*$

Tabla 3.1.12. Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) para los complejos estables hallados entre CO y SF₂, calculados con la aproximación B3LYP/6-311+G*.

Complejo molecular	α_1^a	α_2^b	r_{eq}	r_{vdw}^c	d_p^d
OC...SF ₂	80,7	178,6	3,1	3,5	0,4
CO...SF ₂	84,8	176,7	3,2	3,3	0,1

^a $\alpha_1 = \alpha_{OSF(1)}$ para el complejo CO...SF₂ y $\alpha_{CSF(1)}$ para el complejo OC...SF₂

^b $\alpha_2 = \alpha_{OSF(2)}$ y $\alpha_{CSF(2)}$

^c Sumatoria de radios de van der Waals, tomados de la referencia 36

^d distancia de penetración de van der Waals, $d_p = r_{vdw} - r_{eq}$

Tabla 3.1.13. Espectros IR calculados de los complejos moleculares OC...SF₂ y CO...SF₂, usando los métodos B3LYP y MP2 (número de ondas en cm⁻¹; las intensidades relativas se dan entre paréntesis).

OC...SF ₂		CO...SF ₂		Experimental		Asignación
v (cm ⁻¹)	Δv (cm ⁻¹) ^a	v (cm ⁻¹)	Δv (cm ⁻¹) ^a	v (cm ⁻¹)	Δv (cm ⁻¹) ^a	
2226,4 (59)	+14,7	2203,8 (75)	-7,9	2150,1 (74)	+11,6	v (CO)
763,2 (57)	-13,5	768,6 (54)	-8,1	822,9 (82)	-9,0	v _s (SF ₂)
726,0 (100)	-16,2	735,6 (100)	-6,6	795,0 (100)	-9,1	v _{as} (SF ₂)
322,0 (5)		322,1 (5)				δ (SF ₂)

^a $\Delta v = v_{complejo} - v_{monomero}$

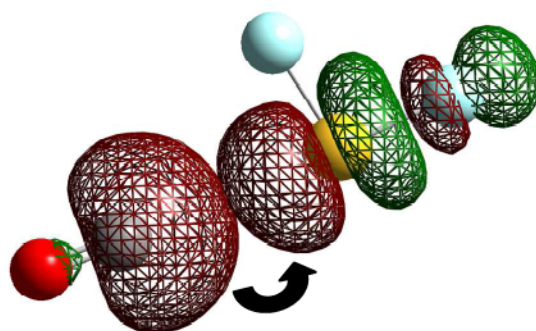
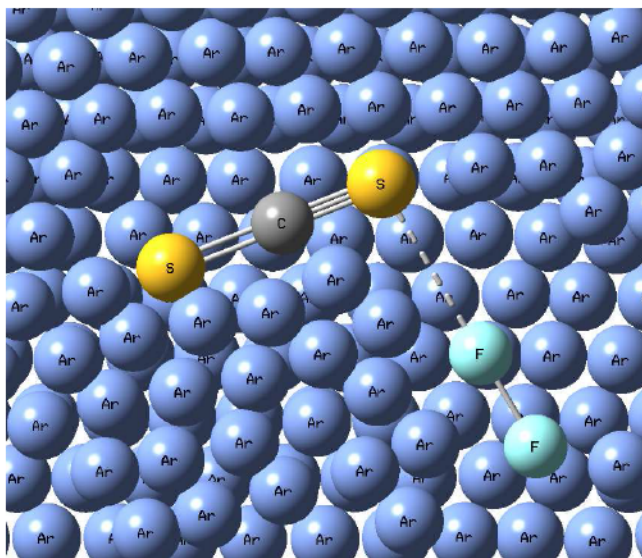


Figura 3.1.19. Representación esquemática de la interacción entre el par libre del átomo de C del CO con un orbital desocupado σ_{SF} antienlazante de la molécula de SF_2

3.2. Aislamiento del Fluoruro de fluorotiocarbonilsulfenilo $FC(S)SF$

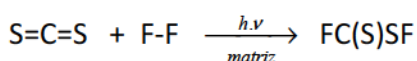


3.2.1. Introducción

De manera similar a lo que ocurrió con los compuestos de tipo XC(O)SY , con X, Y= halógenos, los compuestos XC(S)SY ya han sido estudiados previamente, aunque en este caso no son sustancias utilizadas comercialmente ni de síntesis usual en el laboratorio. El ClC(S)SCI fue el primero en ser propuesto como intermediario en una reacción química, en el año 1979,⁴² pero sin evidencias directas. Posteriormente, en el año 2007, se logró aislar en matriz de Ar a 15 K, a partir de la reacción fotoquímica entre CS_2 y Cl_2 ,⁴³ donde se reportaron los conformeros *syn* y *anti*- ClC(S)SCI . Las especies BrC(S)SBr , ClC(S)SBr y BrC(S)SCI también fueron aisladas y estudiadas en las mismas condiciones a partir de mezclas $\text{Br}_2\text{:CS}_2\text{:Ar}$ y $\text{BrCl:CS}_2\text{:Ar}$, respectivamente.⁴³

El fluoruro de fluorosulfeniltiocarbonilo, FC(S)SF , permanecía desconocido hasta el momento en el que se realizó este trabajo. Por analogía con el FC(O)SF , si bien no se realizaron intentos de obtenerlo por otra vía, se presume que las posibilidades de obtenerlo por rutas de síntesis convencionales son extremadamente bajas. Además, no se conocen reportes de intentos de síntesis de laboratorio de compuestos XC(S)SY , hasta donde se pudo averiguar en la bibliografía.

Por lo tanto, se recurrió al mismo procedimiento que se presentara en la sección 3.1, depositando una mezcla de CS_2 y F_2 diluidos en Ar a 15 K, irradiando con luz UV-visible de amplio espectro y siguiendo la reacción por espectroscopia FTIR, tomando espectros a cada tiempo de exposición a la fuente de luz. Para completar el análisis, se realizaron cálculos teóricos con el programa Gaussian 03, utilizando métodos *ab initio* y de Funcionales de la Densidad.



3.2.2. Procedimiento experimental

Se preparó una muestra de F_2 (Solvay, Alemania) en un balón de 1 litro de acero inoxidable en línea de vacío y se diluyó con Ar en la proporción 1:100. En otro balón se preparó una mezcla de CS_2 (Aldrich) diluída con Ar en un balón de vidrio de 0,5 litros en la misma proporción, 1:100. Ambos balones fueron conectados a la entrada de la matriz por un sistema de capilares de acero inoxidable y su flujo fue regulado por válvulas de aguja.

Mediante este sistema de flujo continuo, se codepositaron entre 0,5 y 1,0 mmol de las muestras durante un período de tiempo de 10-20 min sobre el soporte de la matriz enfriado (portamuestras plano de Cu cubierto con Rh) a 15 K. En este caso, no se depositó una matriz de control de CS_2 en Ar, pero se comparó con la bibliografía.⁴⁴

Después de analizar la matriz formada mediante espectroscopia FTIR, la misma fue expuesta a radiación UV-visible proveniente de una lámpara de mercurio de alta presión a 150 W (TQ150, Haereus, Hanau, Alemania) durante períodos de irradiación entre 1 s y 45 min. También en este caso los espectros FTIR fueron tomados con un espectrofotómetro 66v/S con resolución de $0,5\text{ cm}^{-1}$, en modo absorción/reflexión como se explicó en la sección 1.7.2 del Capítulo 1. Las intensidades IR fueron determinadas integrando las áreas de las absorciones con el Programa OPUS.

3.2.3. CS_2 y F_2 aislados en matriz de Ar

De la misma manera que se explicó para las experiencias con OCS y F_2 , no se puede preparar la mezcla a depositar colocando en un mismo balón ambos reactivos, diluidos en el gas inerte. También en este caso reaccionan previo al depósito, aunque ocurre en menor medida, ya que el CS_2 es menos reactivo que el OCS. Nuevamente, las matrices se prepararon a partir del depósito simultáneo de CS_2 y F_2 , cada uno diluido en Ar por separado, a 15 K.

Los espectros FTIR de la matriz depositada muestran, además de las bandas correspondientes al CS_2 , una absorción muy débil en $1353,8\text{ cm}^{-1}$. Esta absorción fue asignada al modo $\nu\text{C}=\text{S}$ del compuesto $\text{F}_2\text{C}=\text{S}$,⁴⁵ de acuerdo a los datos hallados en la bibliografía. Es decir, el compuesto $\text{F}_2\text{C}=\text{S}$ se forma “en vuelo”, de manera similar a la reacción que se describió en el ítem 3.1.3 para las experiencias con la mezcla de OCS y F_2 , lo que confirma la hipótesis de que la reacción en condiciones normales no conduciría al mismo resultado que el obtenido fotoquímicamente en este trabajo. Sin embargo, de acuerdo a la intensidad que muestra la banda a $1353,8\text{ cm}^{-1}$, se puede inferir que el $\text{F}_2\text{C}=\text{S}$ generado por esta vía es aproximadamente el 10 % de lo que finalmente se produce por fotólisis de la matriz, como se verá en la siguiente sección. Esta información permite comparar la reactividad de los dos reactivos que se enfrentan al F_2 en este capítulo.

Los resultados más relevantes de los espectros FTIR obtenidos antes de irradiar la matriz surgen de analizar en detalle la absorción debida a $\nu_{\text{as}}\text{CS}_2$, $1527,5\text{ cm}^{-1}$, y notar que presenta un ensanchamiento centrado en $1524,0\text{ cm}^{-1}$, que decae rápidamente con la exposición a la luz (Figura 3.2.1). Este comportamiento concuerda con la formación de un complejo molecular, que produce un corrimiento en la banda correspondiente al modo $\nu_{\text{as}}\text{CS}_2$ del sulfuro de carbono. También se encuentra solapada la banda del modo ν_{as} correspondiente al isotópomo $\text{S}=\text{C}=\text{}^{34}\text{S}$, ubicada en $1524,5\text{ cm}^{-1}$. Adicionalmente, y aún más interesante, resulta una señal que se evidencia en $867,7\text{ cm}^{-1}$, como ilustra la Figura 3.1.2, que se asignó a la activación en IR del modo $\nu(\text{F}-\text{F})$ de la molécula de F_2 . Sólo existe un antecedente previo a esta experiencia donde se identificó una banda a $851,7\text{ cm}^{-1}$ que se asignó al estiramiento del enlace F-F en el complejo $\text{OCS}\cdots\text{F}_2$.¹² El valor registrado en espectroscopia Raman para la molécula de F_2 es de 892 cm^{-1} .⁴⁶ A partir de esto, se propone la formación de

un complejo $\text{CS}_2 \cdots \text{F}_2$ que, como se verá más adelante, será el punto de inicio de la reacción fotoquímica que da lugar a la formación de los compuestos buscados.

La absorción de menor intensidad que se encuentra a $1533,3 \text{ cm}^{-1}$ se identificó como la banda fundamental del dímero $(\text{CS}_2)_2$, que se ha reportado en la bibliografía a $1534,13 \text{ cm}^{-1}$ en su espectro gaseoso de alta resolución. En dicha especie las moléculas de CS_2 se asocian adoptando una geometría en forma de cruz.⁴⁷

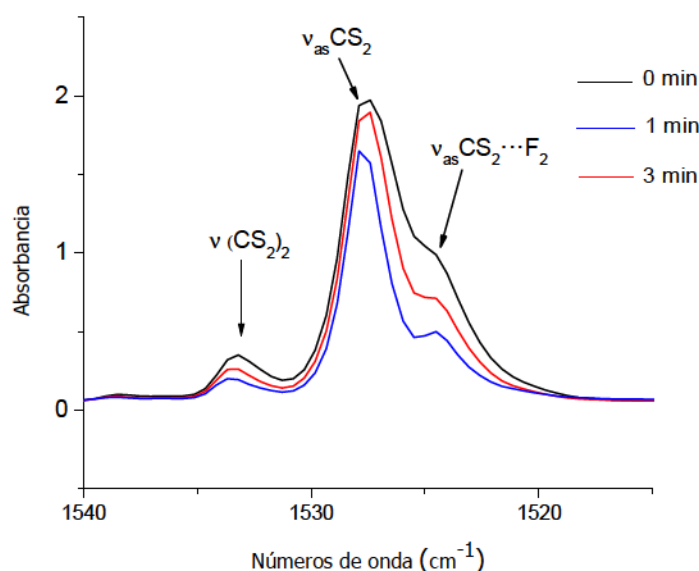


Figura 3.2.1. Espectros FTIR de una matriz de Ar conteniendo CS_2 y F_2 ($\text{CS}_2:\text{F}_2:\text{Ar}=1:1:200$) en la región $1540\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ luego del depósito (arriba) y después de 1 y 3 minutos de fotólisis (de arriba hacia abajo).

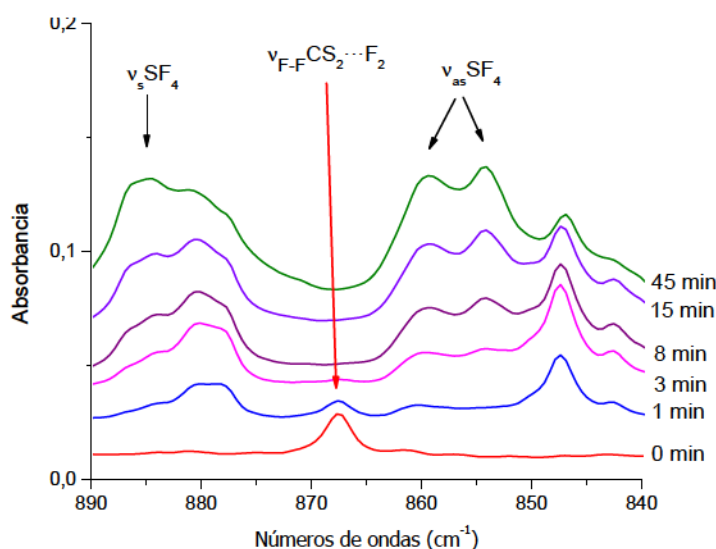


Figura 3.2.2. Espectros FTIR de una matriz de Ar conteniendo CS_2 y F_2 ($\text{CS}_2:\text{F}_2:\text{Ar}=1:1:200$) en la región $890\text{-}840 \text{ cm}^{-1}$ luego del depósito (abajo) y después de 1, 3, 8, 15 y 45 minutos de fotólisis (de abajo hacia arriba).

3.2.4. Fotoquímica de matrices

Al igual que en el caso anterior, una vez que se codepositaron las mezclas gaseosas de CS₂:Ar y F₂:Ar, la matriz resultante fue expuesta a luz UV de amplio espectro por distintos periodos de tiempo. En esta experiencia, se fotolizó la matriz formada durante 1, 3, 8, 15 y 45 minutos. Luego de cada irradiación se tomó un espectro FTIR para seguir la evolución de la muestra. Se observó el crecimiento de numerosas bandas nuevas y la disminución de las observadas previo a irradiación. La absorción identificada a 867,7 cm⁻¹, debida a la molécula de F₂ formando el complejo molecular CS₂...F₂, desaparece a los 3 minutos de irradiación, como se ve en la Figura 3.2.2, de la misma manera que disminuye la banda centrada en 1524,0 cm⁻¹. Por otra parte, las señales correspondientes al modo νCS₂ de las especies (CS₂)₂ y CS₂ libre decrecen en un 40 % hasta los 8 minutos de fotólisis y luego permanecen inalteradas.

Para identificar el origen de las nuevas absorciones, se analizaron estudios previos y se compararon con sistemas análogos.¹⁶ También se estudió la cinética de las bandas y cuando fue necesario, se efectuó una deconvolución previa para diferenciar unas señales de otras. Además, para las nuevas moléculas aisladas resultó de mucha utilidad contrastar los valores observados con las predicciones de los cálculos computacionales.

A partir del análisis de las nuevas bandas observadas en el espectro se puede establecer una clasificación aproximada en dos grandes grupos. Un grupo de bandas surge desde los primeros minutos de irradiación, crece hasta alcanzar un valor máximo y luego comienza a disminuir. Al segundo grupo pertenecen bandas que aparecen en el transcurso de la exposición a la luz UV y crecen continuamente hasta los 45 minutos de irradiación, tiempo en el que se dio por finalizada la experiencia. En el primer conjunto se destacan seis absorciones con cinéticas claramente definidas que se muestran en las Figuras 3.2.4 (a), (b) y (c). Las señales encontradas en 1233,7/1229,6 cm⁻¹, 1065,4/1058,8 cm⁻¹ y 815,6 cm⁻¹ se identificaron con las vibraciones debidas a los modos ν(C=S), ν(C-F), ν(S-F) del confórmero *syn* del FC(S)SF. Mientras que las correspondientes al *anti*-FC(S)SF se asignaron a las bandas encontradas en 1215,2 cm⁻¹, 1081,0/1076,7 cm⁻¹ y 756,4 cm⁻¹, respectivamente. Los cálculos teóricos evaluados con los métodos MP2 y B3LYP en conjunto con las funciones base 6-311+G* ratifican estas asignaciones. Además, a 604,0 y 583,8/579,9 cm⁻¹ se hallaron dos bandas de baja intensidad, que aumentan con el tiempo de irradiación siguiendo un comportamiento similar a las anteriores, por lo que se propuso asignarlas al modo ν(C-S) del *anti* y *syn*-FC(S)SF, respectivamente. En base a los coeficientes de absorción calculados se puede estimar que las poblaciones relativas de los confórmeros son aproximadamente iguales a 60% para el *syn*-FC(S)SF y 40 % para el *anti*-FC(S)SF. En las Figuras 3.2.5 se presentan las intensidades medidas para cada una de las bandas asignadas a las dos formas del FC(S)SF en función del tiempo de fotólisis. En la misma figura (Figura 3.2.5.d) se comparan las intensidades relativas obtenidas para ambos confórmeros.

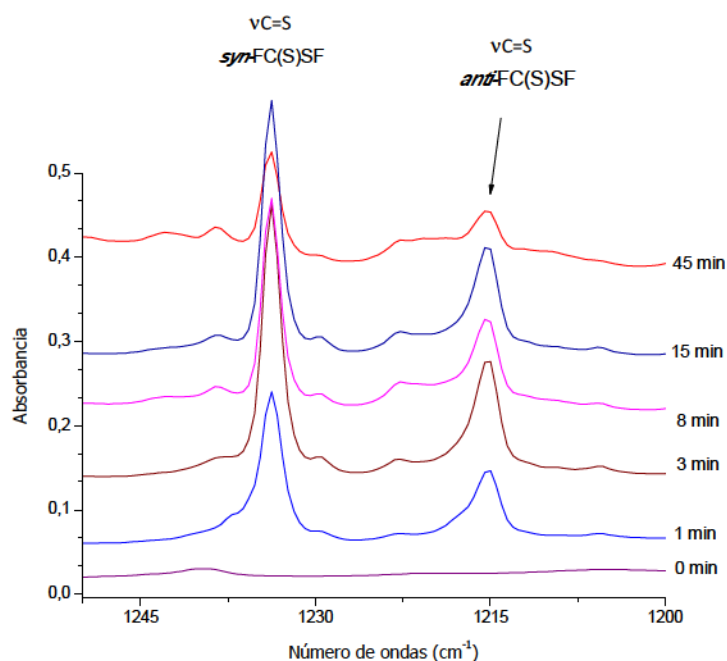


Figura 3.2.4. (a) Espectros FTIR de una matriz de Ar conteniendo CS_2 y F_2 ($\text{CS}_2:\text{F}_2:\text{Ar}=1:1:200$) en la región $1250\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ luego del depósito (abajo) y después de 1, 3, 8, 15 y 45 minutos de fotólisis (de abajo hacia arriba).

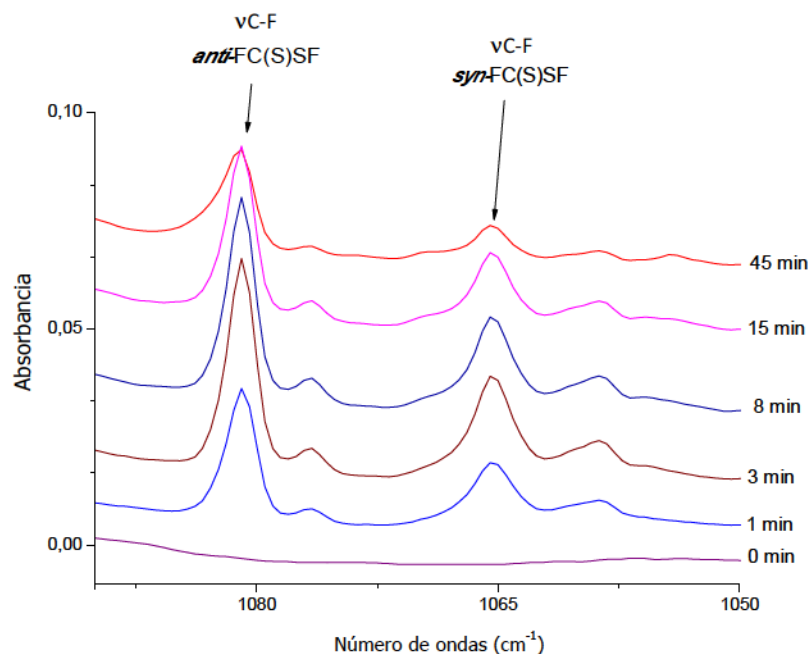


Figura 3.2.4. (b) Espectros FTIR de una matriz de Ar conteniendo CS_2 y F_2 ($\text{CS}_2:\text{F}_2:\text{Ar}=1:1:200$) en la región $1090\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ luego del depósito (abajo) y después de 1, 3, 8, 15 y 45 minutos de fotólisis (de abajo hacia arriba).

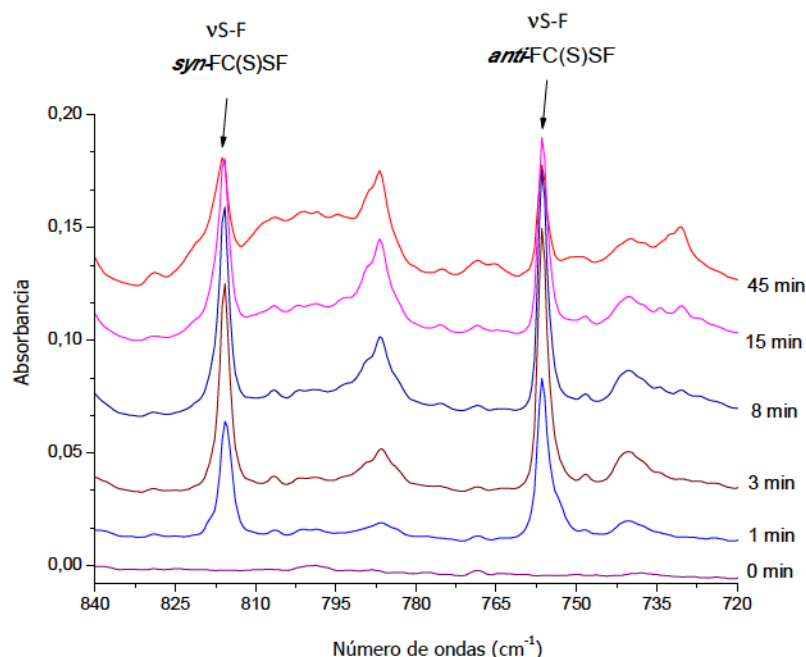


Figura 3.2.4. (c) Espectros FTIR de una matriz de Ar conteniendo CS_2 y F_2 (CS_2 : F_2 : Ar= 1: 1: 200) en la región $840\text{--}720\text{ cm}^{-1}$ luego del depósito (abajo) y después de 1, 3, 8, 15 y 45 minutos de fotólisis (de abajo hacia arriba).

Todas las bandas nuevas que surgen en el espectro de matriz a partir de la exposición a la lámpara de Hg-Xe, se listan en la Tabla 3.2.1. También desde el primer minuto de irradiación se observa el crecimiento de bandas debidas al compuesto $\text{F}_2\text{C}=\text{S}$, formado por fotólisis en el sitio de matriz. En las Figuras 3.2.6 (a) y (b) se muestran las absorciones más relevantes para este compuesto. La banda más intensa corresponde al modo $\nu\text{C}=\text{S}$ y se registra a $1355,4\text{ cm}^{-1}$ en este caso, con una diferencia de $+1,6\text{ cm}^{-1}$ respecto del valor registrado en el espectro antes de irradiar, propio del $\text{F}_2\text{C}=\text{S}$ generado durante el breve contacto entre reactivos previo al codepósito. Otra absorción importante es la asociada al modo $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_2)$, que se puede ver con un formato característico, una señal ancha con varios picos, centrada en torno a $1186,4\text{ cm}^{-1}$, que guarda cierta similitud con la banda equivalente del $\text{F}_2\text{C}=\text{O}$, como se vio en la sección 3.1.4. Estas especies se producen mayoritariamente en sitios de matriz donde se han depositado una molécula de F_2 y una de CS_2 , tomando como punto de partida el complejo pre-reactivo $\text{CS}_2\cdots\text{F}_2$.

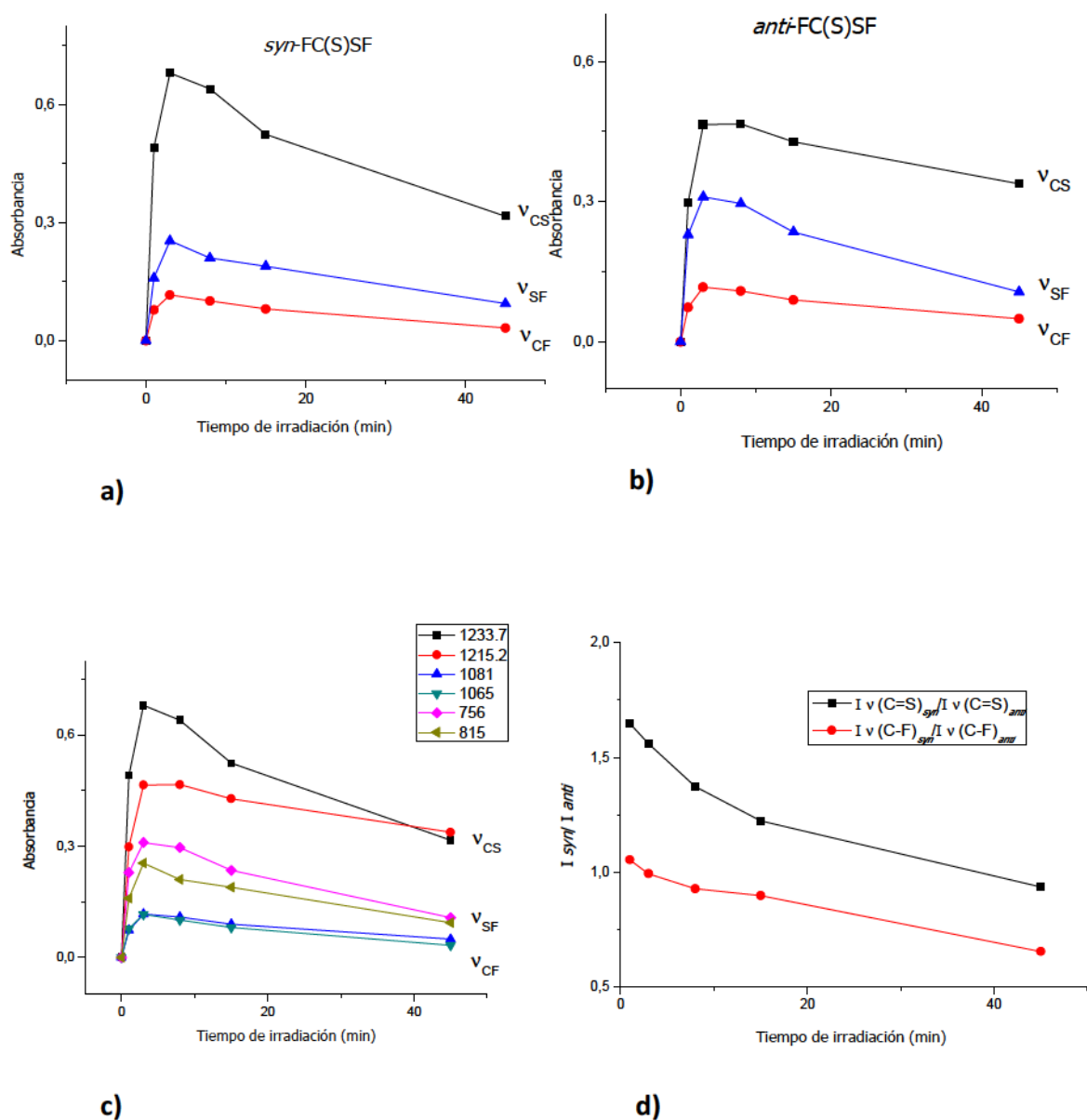


Figura 3.2.5. Intensidades en función del tiempo de irradiación de las bandas asignadas al *syn* y *anti* FC(S)SF en el espectro FTIR de una matriz conteniendo inicialmente CS₂, F₂ y Ar en las proporciones 1:2:200. a) Bandas correspondientes al conformero *syn*. b) Bandas correspondientes al conformero *anti*. c) Comparación entre las bandas de ambos conformeros. d) Intensidades relativas de las bandas asignadas al conformero *syn* respecto de las asignadas al conformero *anti*.

Tabla 3.2.1. Números de ondas y asignaciones de las absorciones IR más relevantes que surgen luego de la fotólisis UV-visible de amplio espectro de una matriz de Ar conteniendo una mezcla de CS₂ y F₂ a 15 K.

Matriz de Ar v [cm ⁻¹]	Asignación propuesta		Números de ondas reportados previamente v [cm ⁻¹]
	Molécula	Modo vibracional	
2295,2	CF ₂	v _{as} (CF ₂)+ v _s (CF ₂)	2304,5 ^a
2088,7	F ₂ C=S	2v _s (CF ₂)+δ _s (CF ₂)	2090 ^b
1489,3	CS ₂ ...F [•]	v _{as} CS ₂	Este trabajo
1355,4	F ₂ C=S	v(C=S)	1354 ^b
1315,9			
1311,2 } 1308,8 }	F ₂ C=S	v _s (CF ₂)+ δ _s (CF ₂)	1310 ^b
1274,0 } 1271,9 }	CS...SF ₄	v(CS)	Este trabajo
1256,1 } 1253,6 } 1251,3 } 1242,8 }	CS...SF ₂	v(CS)	1256,8 ^c
1233,7 } 1229,6 }	<i>syn</i> -FC(S)SF	v(C=S)	Este trabajo
1222,6	CF ₂	v _s (CF ₂)	1222 ^a
1215,2	<i>anti</i> -FC(S)SF	v(C=S)	Este trabajo
1196,2 } 1191,2 } 1186,4 } 1183,2 } 1178,9 }	F ₂ C=S	v _{as} (CF ₂)	1180,0 ^b
1140,2			

Matriz de Ar ν [cm ⁻¹]	Asignación propuesta		Números de ondas reportados previamente ν [cm ⁻¹]
	Molécula	Modo vibracional	
1109,0 } 1100,1 } 1097,5 }	CF ₂	$\nu_{as}(CF_2)$	1102,0 ^a
1081,0 } 1076,7 }			
1065,4 } 1058,8 }			
	<i>anti</i> -FC(S)SF	$\nu(C-F)$	Este trabajo
	<i>syn</i> -FC(S)SF	$\nu(C-F)$	Este trabajo
937,6	³² SF ₆	$\nu_{as}({}^{32}\text{SF}_6)$	$\left\{ \begin{array}{l} 938,6 \\ 937,9^d \\ 937,4 \end{array} \right.$
923,2 } 914,4 }	³⁴ SF ₆	$\nu_{as}({}^{34}\text{SF}_6)$	$\left\{ \begin{array}{l} 921,4 \\ 920,8^f \\ 920,3 \end{array} \right.$
884,9	SF ₄	$\nu_{as}(SF_4)$	884,0 ^e
881,4 } 878,9 }	CS...SF ₄	$\nu_{as}(SF_4)$	Este trabajo
859,5 } 854,4 }			
	SF ₄	$\nu_{as}(SF_4)$	$\left\{ \begin{array}{l} 859,7^e \\ 856,4 \end{array} \right.$
847,2	CS...SF ₄	$\nu_{as}(SF_4)$	Este trabajo
828,9	CS...SF ₂	$\nu_s(SF_2)$	Este trabajo
815,6	<i>syn</i> -FC(S)SF	$\nu(S-F)$	Este trabajo
806,4 } 801,1 } 798,4 }	CS...SF ₂	$\nu_{as}(SF_2)$	$\left\{ \begin{array}{l} 805,0 \\ 805,6 \\ 802,1 \end{array} \right\}^e$
786,5			
756,4			
	F ₂ C=S	$\nu_s(CF_2)$	787,9 ^b
	<i>anti</i> -FC(S)SF	$\nu(S-F)$	Este trabajo

Matriz de Ar ν [cm ⁻¹]	Asignación propuesta		Números de ondas reportados previamente
	Molécula	Modo vibracional	ν [cm ⁻¹]
708,2 } 701,3 }	SF ₄	$\nu_{as}(SF_4)$	$\left\{ \begin{array}{l} 708,7 \\ 708,1 \\ 706,3^d \\ 705,6 \\ 704,3 \end{array} \right.$
695,8 690,8 } 688,0 }	CS...SF ₄	$\nu_{as}(SF_4)$	Este trabajo
658,8 } 655,7 }	CF ₂	δCF_2	668,0 ^a
619,3	F ₂ C=S	$\delta_{OOP}(C=S)^*$	621 ^b
612,4	SF ₆	$\nu_{as}(SF_6)$	613,1 ^f
604,0	<i>anti</i> -FC(S)SF	$\nu(C-S)$	Este trabajo
583,8 } 579,9 }	<i>syn</i> -FC(S)SF	$\nu(C-S)$	Este trabajo
551,3	SF ₄	$\delta(SF_2)$	552 ^e
530,1 } 526,4 }	F ₂ C=S	$\delta_s(SCF)$	527,7 ^b
424,0 } 409,4 }	F ₂ C=S	$\delta_{as}(SCF)$	418 ^b

^a Referencias 48 y 49. ^b Referencia 45. ^c Referencia 50 ^d Referencia 32. ^e Referencias 31 y 34. ^f Referencia 33.

* δ_{OOP} = desplazamiento fuera del plano

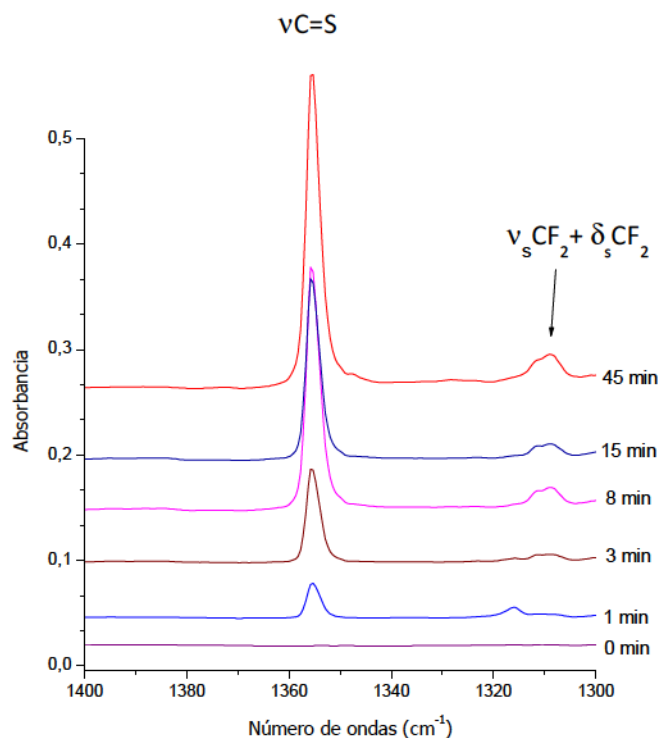
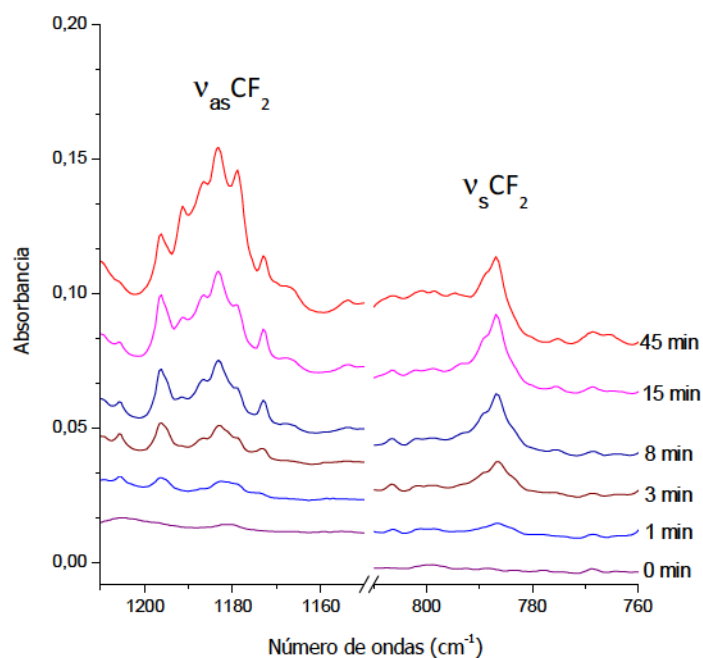


Figura 3.2.6. (a) Espectros FTIR de una matriz de Ar conteniendo CS_2 y F_2 ($CS_2:F_2:Ar = 1:1:200$) en la región 1400-1300 cm^{-1} luego del depósito (abajo) y después de 1, 3, 8, 15 y 45 minutos de fotólisis (de abajo hacia arriba). Las bandas observadas corresponden a la molécula de $F_2C=S$.

Figura 3.2.6. (b) Espectros FTIR de una matriz de Ar conteniendo CS_2 y F_2 ($CS_2:F_2:Ar = 1:1:200$) en las regiones 1210-1150 cm^{-1} y 810-760 cm^{-1} luego del depósito (abajo) y después de 1, 3, 8, 15 y 45 minutos de fotólisis (de abajo hacia arriba). Las bandas observadas corresponden a la molécula de $F_2C=S$.



Avanzando sobre el análisis de los espectros a mayores tiempos de irradiación, se observa que las bandas de ambos confórmeros FC(S)SF dejan de aumentar luego de los 8 minutos de fotólisis. También se observa que existen algunas bandas que crecen marcadamente luego de este tiempo, lo que indica que los productos formados en una instancia previa siguen reaccionando ante la exposición a la luz UV. Por ejemplo, a $1256,1/1253,6/1251,3/1242,8\text{ cm}^{-1}$ se encuentra una señal que aumenta hasta el último espectro tomado luego de los 45 minutos de fotólisis. En la bibliografía se halló que esta banda ya había sido observada a partir de las reacciones fotoquímicas de las mezclas CS_2/SF_6 y $\text{CS}_2/\text{C}_2\text{F}_4$ en matriz de Ar.⁵⁰ En dicha ocasión, se había asignado a un complejo constituido por la molécula de CS y un segundo monómero desconocido, sin lograr especificar más detalles sobre el mismo. En este trabajo se propone la formación del complejo molecular $\text{CS}\cdots\text{SF}_2$. Al integrar otras absorciones con características equivalentes se encontró que las bandas que crecen a $828,9\text{ cm}^{-1}$ y $806,4/801,1/798,4\text{ cm}^{-1}$ muestran un comportamiento semejante, por lo que se asignaron a las vibraciones ν_s y ν_{as} del monómero SF_2 en el complejo. Las referencias encontradas reportan valores de $1275,1\text{ cm}^{-1}$ para el CS, $832,5/829,5\text{ cm}^{-1}$ y $805,0/804,6/802,1\text{ cm}^{-1}$ para el SF_2 , ambos en matriz de Ar. Es decir que los desplazamientos para las unidades en el complejo respecto de los monómeros por separado serían de $-24,2\text{ cm}^{-1}$, $-2,1\text{ cm}^{-1}$ y $-2,0\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, tomando los valores promedio de los máximos de las bandas. A partir de este análisis, y estableciendo una comparación con los complejos entre CO y SF_2 investigados en la primera parte del presente capítulo, se presume que el complejo entre $\text{CS}\cdots\text{SF}_2$, podría corresponder a una estructura similar a las halladas para ese sistema. En este caso, se pueden explicar las observaciones experimentales a través de un complejo angular, estabilizado por interacciones entre un par de electrones libres del átomo de azufre del CS y un orbital antienlazante de uno de los enlaces S-F.

También se propone la formación de CF_2 , a partir de las bandas que surgen en $1222,6\text{ cm}^{-1}$ y $1109,0/1100,1/1097,5\text{ cm}^{-1}$, por comparación con los datos encontrados en la bibliografía, donde fue identificado en distintas experiencias de fotólisis en matrices de gases inertes, la primera de ellas en 1968.⁴⁸ Dado que este compuesto se forma en un sitio de matriz que originalmente contenía CS_2 y F_2 , las diferencias en los números de ondas observados puede ser consecuencia de la interacción con los átomos de azufre presentes en el mismo espacio.

Nuevamente, por debajo de 950 cm^{-1} se encuentran las absorciones asociadas a los fluoruros de azufre SF_2 , SF_4 y SF_6 , algunas de las cuales se muestran en la Figura 3.2.7. Para la especie SF_2 , como se describió en los párrafos anteriores, se propone la formación de complejos de van der Waals con la molécula de CS. De la misma manera, las bandas registradas a $881,4/878,9$, $847,2\text{ cm}^{-1}$ y $690,8/688,0\text{ cm}^{-1}$, que difieren de los valores con los que se identifica al SF_4 aislado,³¹ se proponen para los modos ν_{as} del SF_4 constituyendo un complejo con CS, ya que presentan un comportamiento similar a la absorción que aumenta en $1274,0/1271,9\text{ cm}^{-1}$. Por último, también se registran las señales correspondientes a las moléculas de SF_4 y SF_6 , aparentemente aisladas. La aparición de estas especies, que requiere la presencia de

más de dos átomos de flúor en un mismo sitio de matriz, puede explicarse a través de la migración de átomos de flúor en la misma. Se propone esta explicación ya que, como se fundamentó en reiteradas oportunidades, la presencia de más de dos moléculas en un mismo sitio resulta una condición muy poco probable, dada la alta dilución de la mezcla. Otra evidencia que refuerza esta hipótesis es el hecho de que a mayores tiempos de irradiación se observa, nuevamente, que resulta favorecida la reacción que necesita más cantidad de flúor, la formación de la especie SF_6 .

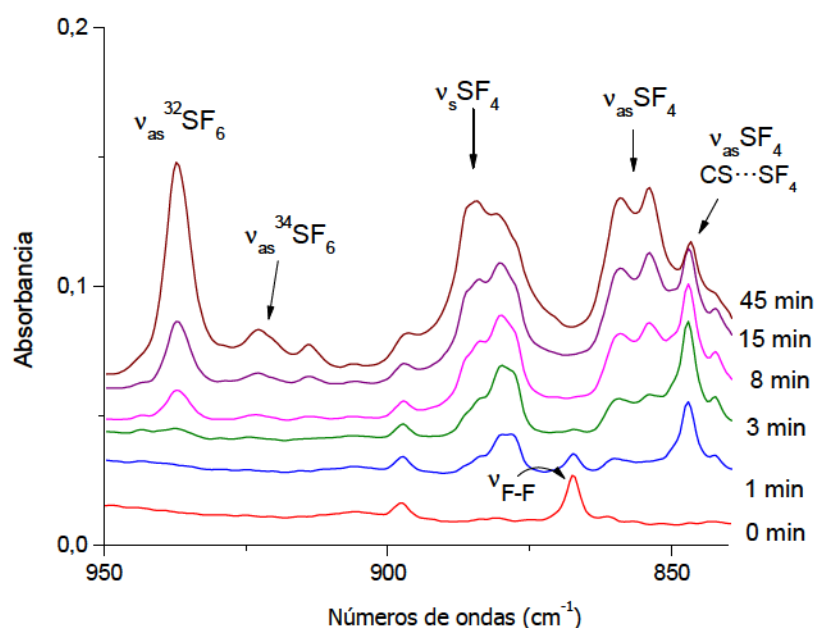


Figura 3.2.7. Espectros FTIR de una matriz de Ar conteniendo CS_2 y F_2 ($\text{CS}_2:\text{F}_2:\text{Ar}=1:1:200$) en las regiones $950\text{-}840\text{ cm}^{-1}$ luego del depósito (abajo) y después de 1, 3, 8, 15 y 45 minutos de fotólisis (de abajo hacia arriba).

3.2.5. Cálculos computacionales

Se realizaron cálculos teóricos para contrastar con los resultados experimentales. Se optimizaron las geometrías con las aproximaciones B3LYP/6-311+G*, B3LYP/aug-cc-pVDZ y MP2/6-311+G*. En todos los casos estudiados se calcularon las propiedades vibracionales a partir de las estructuras de mínima energía.

3.2.5.1. Fluoruro de fluorotiocarbonilsulfenilo, FC(S)SF

Se buscaron las geometrías correspondientes a los conformeros estables del FC(S)SF con las tres aproximaciones mencionadas. Al igual que en el compuesto de la sección 3.1, se hallaron dos estructuras de mínima energía, ambas planas. Como se muestra en la Figura 3.2.8, el *syn*-FC(S)SF tiene un ángulo diedro de 0° entre el enlace doble C=S y el enlace simple S-F, mientras que en el *anti*-FC(S)SF este ángulo diedro es de 180°. Los parámetros geométricos se presentan en la Tabla 3.2.2.

Las funciones termodinámicas y las poblaciones relativas para ambos conformeros, calculadas a 25 °C, se presentan en la Tabla 3.2.3. El método B3LYP con ambas bases predice poblaciones y diferencias energéticas semejantes, aproximadamente un 95% del conformero *syn* y un 5% del conformero *anti*. En cambio, con MP2 hay una notable divergencia, ya que según este método se espera que el *syn* tenga una población del 67%. Por otra parte, se calculó la magnitud de la barrera energética para pasar del conformero *syn* al *anti*, a través de una conformación *gauche*. En este caso, se obtuvieron diferencias energéticas muy altas, comparadas con los compuestos análogos FC(O)SF.

En la Tabla 3.2.4 se muestran las frecuencias e intensidades IR calculadas con B3LYP/6-311+G* y MP2/6-311+G*. Ambos métodos predicen correctamente las frecuencias e intensidades que fueron observadas experimentalmente. Se espera que el modo $\nu(\text{C}=\text{S})$ sea el de mayor coeficiente de absorción para ambos conformeros y las absorciones debidas a $\nu(\text{CF})$ y $\nu(\text{SF})$ tengan entre un 20 y 50 % de su intensidad. También se calcularon las frecuencias anarmónicas, que pueden encontrarse en la Tabla 3.II del Anexo.

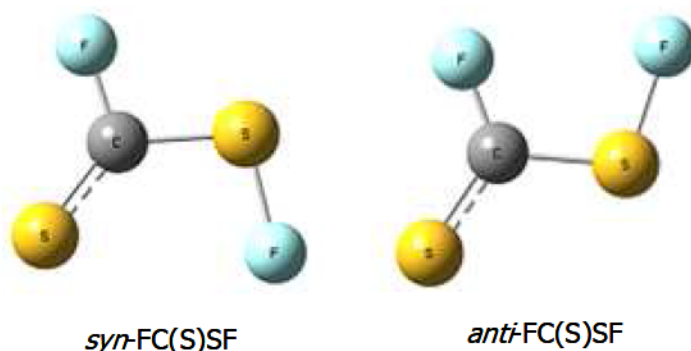


Figura 3.2.8. Modelos moleculares del *syn* y *anti*-FC(S)SF calculados con la aproximación B3LYP/6-311+G*.

Tabla 3.2.2. Parámetros geométricos (distancias en Å, ángulos en grados) calculados para el *syn* y *anti*-FC(S)SF.

Parámetros geométricos	B3LYP/6-311+G*		B3LYP/ aug-cc-pVDZ		MP2/6-311+G*	
	<i>syn</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>
r(C=S)	1,600	1,617	1,609	1,625	1,594	1,606
r(C-F)	1,360	1,329	1,364	1,336	1,360	1,333
r(C-S)	1,750	1,724	1,754	1,729	1,745	1,729
r(S-F)	1,643	1,669	1,651	1,676	1,637	1,651
α (F-C-S)	99,7	103,9	104,1	115,8	98,9	102,3
α (F-C=S)	124,5	125,7	124,6	125,9	124,7	125,3
α (S=C-S)	131,3	118,5	131,3	118,2	130,9	120,3
α (C-S-F)	99,7	115,7	99,7	103,9	98,9	102,7
τ (S=C-S-F)	0,0	180,0	0,0	180,0	0,0	180,0

Tabla 3.2.3. Diferencias en las funciones termodinámicas (en Kca/mol), poblaciones relativas y energías de barrera calculadas para los conformeros *syn* y *anti*-FC(S)SF.

	B3LYP/ 6-311+G*	B3LYP/ aug-cc-pVDZ	MP2/ 6-311+G*
ΔE_{a-s}	1,73	1,55	0,23
ΔH_{a-s}	1,73	1,55	0,23
ΔG_{a-s}	1,85	1,69	0,42
% <i>syn</i>	95,8	94,5	67,0
% <i>anti</i>	4,2	5,5	33,0
$\Delta E_{(barrera)}$	16,1	16,0	13,5

Tabla 3.2.4. Frecuencias IR experimentales y teóricas para el *syn* y *anti*-FC(O)SF (los números de ondas se expresan en cm⁻¹ y las intensidades relativas se dan entre paréntesis)

syn-FC(S)SF			anti-FC(S)SF			Asignación propuesta
Matriz de Ar	Cálculos teóricos		Matriz de Ar	Cálculos teóricos		
ν [cm ⁻¹]	B3LYP/ 6-311+G*	MP2/ 6-311+G*	ν [cm ⁻¹]	B3LYP/ 6-311+G*	MP2/ 6-311+G*	
$\left. \begin{array}{l} 1233,7 \\ 1229,6 \end{array} \right\} (100)$	1228,1 (100)	1289,1 (100)	1215,2 (100)	1221,4 (100)	1279,0 (100)	$\nu(\text{C}=\text{S})$
$\left. \begin{array}{l} 1065,4 \\ 1058,8 \end{array} \right\} (54)$	975,9 (52)	1007,2 (59)	$\left. \begin{array}{l} 1081,0 \\ 1076,7 \end{array} \right\} (65)$	1057,7 (48)	1088,0 (55)	$\nu(\text{C}-\text{F})$
815,6 (35)	755,5 (20)	768,3 (20)	756,4 (40)	681,8 (46)	724,4 (39)	$\nu(\text{S}-\text{F})$
$\left. \begin{array}{l} 583,8 \\ 579,9 \end{array} \right\} (3)$	597,7 (2)	615,8 (4)	604,0 (10)	642,9 (17)	650,9 (5)	$\nu(\text{C}-\text{S})$
	510,0 (<<1)	502,0 (<1)		520,3 (<<1)	512,1 (<<1)	$\delta(\text{C}=\text{S})_{\text{oop}}$
	401,2 (1)	418,3 (2)		425,1 (2)	437,0 (3)	$\delta(\text{F}-\text{C}-\text{S})_1$
	364,9 (<1)	372,2 (<1)		292,1 (<1)	309,0 (<1)	$\delta(\text{F}-\text{S}-\text{C})_2$
	171,8 (<1)	183,9 (<1)		175,4 (2)	189,9 (1)	$\delta(\text{S}=\text{C}-\text{S})$
	132,5 (1)	122,7 (1)		111,1 (<1)	87,5 (<1)	$\tau(\text{F}-\text{C}-\text{S}-\text{F})$

3.2.5.2. Complejos moleculares CS_2 y F_2

Como ya se explicó en la sección 3.2.3, al interpretar el espectro IR tomado luego del depósito de la mezcla $\text{CS}_2/\text{F}_2/\text{Ar}$, se hallaron dos absorciones ($1524,0$ y $867,7 \text{ cm}^{-1}$) que fueron asignadas a la formación de un complejo 1:1 de tipo van der Waals entre las moléculas de F_2 y de CS_2 . Para fundamentar esta hipótesis, además de analizar comparaciones con sistemas similares investigados con anterioridad, se realizaron cálculos computacionales. Se buscaron los complejos estables, realizando un barrido sobre la superficie de energía potencial, buscando las distancias de equilibrio S-F (tomando pasos de $0,1 \text{ \AA}$) y el ángulo intermolecular (en pasos 10°) que condujeran a los mínimos de energía. Se encontró un único mínimo y se optimizó la estructura del complejo propuesto, como se muestra en la Figura 3.2.9.

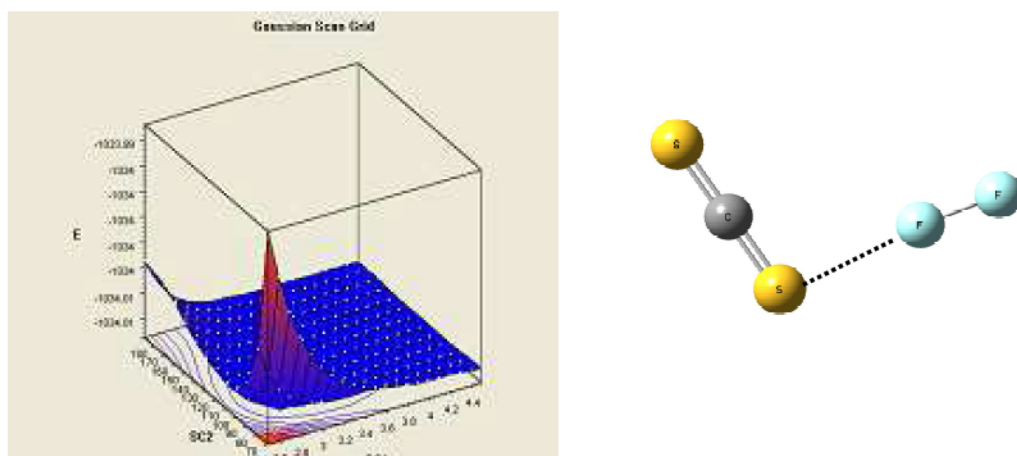


Figura 3.2.9. Superficie de energía potencial y representación esquemática del complejo molecular estable calculado con la aproximación B3LYP/6-311+G*.

El complejo molecular encontrado presenta geometría angular, donde la interacción entre las subunidades ocurre a través de un átomo de azufre del CS_2 (donor) y un átomo de flúor de la molécula de F_2 (aceptor). Este resultado coincide con los complejos ya estudiados entre CS_2 y diferentes moléculas dihalógenas (Cl_2 , Br_2 , BrCl , ICl , IBr).⁵¹ El espectro calculado con la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ para este complejo se presenta en la Tabla 3.2.5, donde se comparan los corrimientos en números de ondas predichos teóricamente para las bandas del complejo con los

valores correspondientes para el mismo modo vibracional en los monómeros. Para efectuar la comparación se optimizaron las estructuras de las subunidades y se calcularon sus espectros con el mismo método que se utilizó para el complejo. Se puede ver que los desplazamientos calculados con las frecuencias registradas en el espectro experimental ocurren en el mismo sentido, lo que demuestra una muy buena correspondencia con los cálculos. La intensidad que se predice para la absorción correspondiente a la vibración de la molécula de F_2 en el complejo es muy alta en comparación con la que se predice en el complejo $SCO \cdots F_2$, donde la intensidad calculada es inferior al 1 %. A partir de estos resultados teóricos, es comprensible que la activación de la molécula de F_2 pueda ser detectada en esta experiencia y no en la que se describió en la sección 3.1.

Adicionalmente, se calcularon las correcciones a la energía de estabilización, los parámetros geométricos y la distancia de penetración de van der Waals, que se listan en la Tabla 3.2.6. La energía de estabilización orbital calculada es -9,08 Kcal/mol y la transferencia de carga que da lugar a la formación del complejo ocurre desde el par de electrones libres del átomo de azufre al orbital σ antienlazante de la molécula de F_2 , como se esquematiza en la Figura 3.2.10.

Tabla 3.2.5. Espectro IR calculado para el complejo $CS_2 \cdots F_2$, usando la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ (los números de ondas se dan en cm^{-1} y las intensidades relativas se dan entre paréntesis).

Experimental		Teórico B3LYP/aug-cc-pVDZ		Asignación
ν (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1}) ^a	ν (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	
1524,0	-3,5	1541,8 (100)	-5,9	$\nu_{as}(CS_2)$
867,7	-24,3 ^b	767,1 (77)	-255,2	$\nu(F_2)$
		670,4 (1)	+0,6	$\nu_s(CS_2)$
		387,8 (2)	+0,3	$\delta(CS)$
		385,4 (3)	-2,1	$\delta(CS_2)$

^a $\Delta\nu = \nu_{complejo} - \nu_{monómero}$

^b respecto del valor observado en Raman, tomado de la referencia 46

Tabla 3.2.6. Energía $\Delta E^{S/Corr}$, ΔE^{CP} y ΔE , correcciones BSSE y GEOM, carga transferida (q), energía de estabilización orbital y parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) calculados con la aproximación B3LYP/ aug-cc-pVDZ para el complejo $CS_2 \cdots F_2$.

$\Delta E^{S/Corr}$ (kcal/mol)	ΔE^{CP} (kcal/mol)	BSSE (kcal/mol)	GEOM (kcal/mol)	ΔE (kcal/mol)	q (e)	$\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$ (kcal/mol)	Interacción orbital
-0,97	-0,62	-0,45	0,1	-0,52	0,0819	-9,08	$n_S \rightarrow \sigma_{F_2}^*$
α^a	r_{eq}	r_{vdw}^b	d_p^c	a (SCIF) b Sumatoria de radios de van der Waals, tomados de la referencia 36. c distancia de penetración de van der Waals, $d_p = r_{vdw} - r_{eq}$			
98,4	2,7	3,3	0,6				

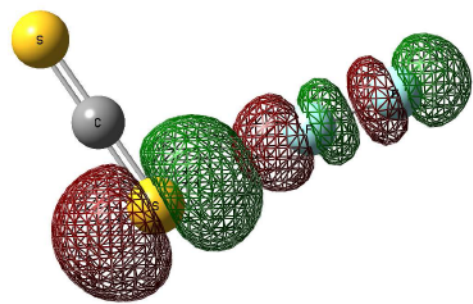


Figura 3.2.10. Representación esquemática de la interacción orbital entre el par libre de un átomo de azufre del CS_2 y el orbital desocupado σ antienlazante de la molécula de F_2 en el complejo $CS_2 \cdots F_2$.

3.3. Migración de átomos de Flúor

Un análisis aparte merece la formación de los fluoruros de azufre SF_4 y SF_6 registrada indiscutiblemente en todas las experiencias analizadas en este capítulo. También se encontró que las bandas asociadas a estas especies se observan, con una intensidad mucho más baja, en una matriz de Ar conteniendo OCS y ClF (en la proporción $\text{OCS:F}_2\text{:Ar}$ igual a 1:2:200). En este caso, se observaron bandas a $937,5\text{ cm}^{-1}$ (SF_6), $825,0/821,0\text{ cm}^{-1}$ (SF_2), $805,6$ y $794,1\text{ cm}^{-1}$ (SF_4).⁵²

Todas las mezclas preparadas para estos estudios fotoquímicos en matriz de Ar se llevaron a cabo en altas diluciones (1:2:200 torr, 1:2:600 torr), por lo que la probabilidad de encontrar más de dos moléculas en un mismo sitio es muy reducida. Sin embargo, la generación de estas sustancias requeriría el encuentro de tres y cuatro moléculas para ser factible en el caso de las mezclas con F_2 ($3\text{F}_2 + \text{OCS/CS}_2$, $2\text{F}_2 + \text{OCS/CS}_2$) y hasta siete moléculas en un mismo sitio para la mezcla con ClF ($6\text{ClF} + \text{OCS}$). Por otra parte, estas reacciones ocurren mayoritariamente luego de los períodos más prolongados de fotólisis, y prácticamente no se observan al inicio de la irradiación. Por los motivos expuestos se consideró evaluar la movilidad de átomos de flúor en matrices sólidas de gases inertes.

Se encontró un estudio publicado por R. Alimi y colaboradores⁵³ en el cual se analiza este fenómeno y se lo contrasta con simulaciones de dinámica molecular, basado en principios de la mecánica clásica. El sistema usado para la simulación consiste en una celda de 365 átomos, con 194 átomos estáticos y 173 móviles. Los átomos de Ar constituyen la celda y en el centro, con el resto de los átomos móviles, se ubica la molécula de F_2 . Este estudio se extendió a dos temperaturas, 4 y 12 K. Los autores obtienen en este caso un rendimiento de fotodisociación extremadamente alto para la molécula de F_2 en estas condiciones, un resultado muy diferente comparado con los valores obtenidos en trabajos previos, por ejemplo, para la molécula de Cl_2 en Xe y Ar.^{54,55} De hecho, se encontró que cuando la energía a la que se expone el sistema supera al potencial de disociación por más de 2 eV, el rendimiento de fotodisociación es cercano a la unidad, es decir, los átomos de F no parecen sentir el “efecto de jaula” del sitio de matriz y pueden moverse con fluidez. La explicación reside, principalmente, en que la sección transversal F/Ar a estas energías es muy pequeña. Además, las interacciones F-Ar son importantes, lo que estabiliza a los átomos de F una vez que salen del sitio y la relación de masas F/Ar favorece la transferencia energética desde el F hacia la matriz, aumentando los rendimientos de disociación. Otro dato interesante es que la trayectoria más probable encontrada para la migración de los átomos de flúor es curvilínea llegando a alcanzar un camino libre medio de 30 Å.

También se encontró en la bibliografía un estudio experimental publicado por Dickgiesser y colaboradores,⁵⁶ en el que se investigó la migración de átomos de flúor en una matriz sólida de gases inertes sometida a radiación sincrotrón de 10,15 eV. En estas condiciones, la energía excedente de los átomos de flúor disociados es de 4,2 eV.

Los autores utilizaron una composición tipo “sandwich” para formar la matriz, depositando tres capas diferentes sobre una ventana enfriada de MgF_2 . La primera lámina de Kr con un espesor de 38 nm, la capa intermedia de Ar (menos de 10 nm de espesor) y, por último, se depositó una mezcla de Ar conteniendo un 5% de F_2 . Las conclusiones a las que se arribaron en ese caso fueron coincidentes con el análisis de dinámica molecular realizado por R. Alimi.

3.4. Conclusiones

3.4.1. OCS + F₂

Se realizó un estudio detallado de las reacciones fotoquímicas entre OCS y F₂ aislados en matriz de Ar, inducidas con luz UV-visible de amplio espectro. Para realizar las asignaciones correspondientes a los productos de fotólisis se recurrió la comparación con valores reportados de compuestos conocidos. Para las nuevas especies, se realizó un análisis considerando datos de compuestos análogos y los valores que predijeron los cálculos computacionales. En la Figura 3.4.1 se propone un mecanismo general de las reacciones presentadas.

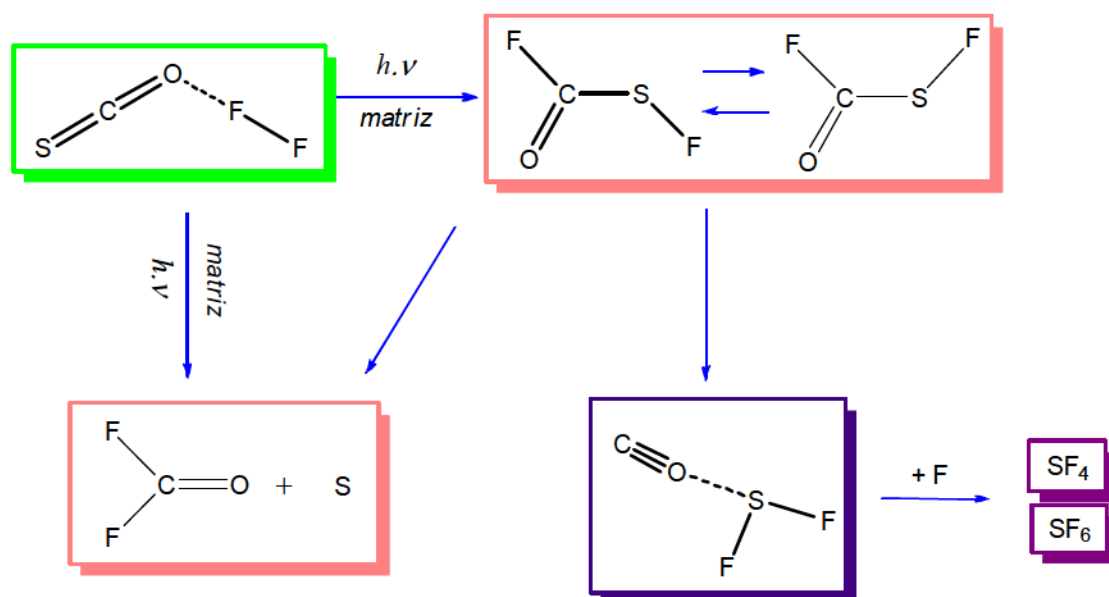


Figura 3.4.1. Representación esquemática de las reacciones fotoquímicas que ocurren en sitios de matriz originalmente conteniendo el complejo molecular SCO...F₂.

Antes de irradiar, la matriz está compuesta por diferentes sitios que contienen: OCS libre, F₂ libre (que no pueden visualizarse en IR), el complejo molecular SCO...F₂ y, en menor medida, O=CF₂ producido por la reacción “en vuelo” y el complejo OC...F₂. Teniendo en cuenta la alta dilución de los reactivos en la matriz de Ar y la rigidez del entorno sólido, se puede considerar, en principio, que los productos de fotólisis serían originados dentro del sitio de matriz. En los sitios donde se encuentra el complejo SCO...F₂, el proceso más eficiente desde el primer minuto de irradiación, fue

la formación de los conformeros *anti* y *syn* del nuevo compuesto fluoruro de fluorocarbonilsulfenilo, FC(O)SF .

La formación del conformero menos estable, *anti*- FC(O)SF , se ve favorecida al inicio de la irradiación por la geometría del complejo $\text{SCO}\cdots\text{F}_2$. Luego, se observa el aumento de las bandas correspondientes a la forma *syn* y la simultánea disminución de las de la forma *anti*. Estos resultados pueden conducir a dos conclusiones posibles. Por un lado, puede ser que la formación de ambos conformeros transcurra a través de cinéticas distintas, o bien, puede ser que la diferencia observada sea el resultado de un proceso conocido como randomización fotoquímica, ya reportado en compuestos sulfenilcarbonílicos.^{12,27} Esta teoría propone la existencia de un estado excitado que presenta un mínimo en la curva de energía potencial coincidente con un máximo del estado fundamental. Es decir, las dos estructuras estables (mínimos) en el estado fundamental, *syn* y *anti*- FC(O)SF , son planas y el máximo en la curva se podría representar con una forma *gauche*, intermedia entre ambas. El conformero representativo del mínimo del estado excitado correspondería a este mismo ángulo de torsión. Luego de la irradiación, la molécula cae en un mínimo común en el estado excitado y la transición al estado fundamental le permite alcanzar la energía potencial mínima de los dos conformeros planos con igual probabilidad, como ilustra la Figura 3.4.2.

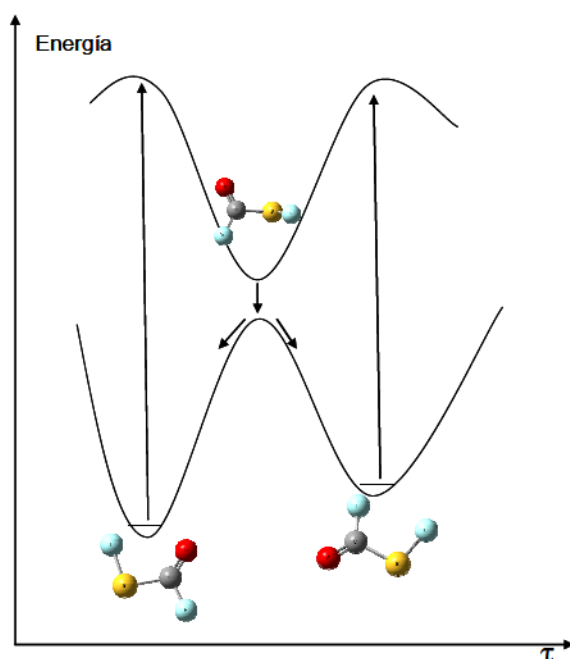


Figura 3.4.2. Representación esquemática del proceso de randomización entre el *syn* y *anti* FC(O)SF .

Estas moléculas pentaatómicas evolucionan a mayores tiempos de irradiación siguiendo dos canales fotoquímicos diferentes, en concordancia con lo observado para compuestos similares. En un mecanismo, ocurre la pérdida de una molécula de CO con

la simultánea formación de SF_2 . El efecto de matriz impide que las moléculas así formadas escapen del sitio, favoreciendo la formación de un complejo de van der Waals. En un canal fotoquímico alternativo se genera difluorofosgeno, $\text{F}_2\text{C}=\text{O}$, con la eliminación de un átomo de S.

3.4.2. $\text{CS}_2 + \text{F}_2$

A partir del análisis realizado sobre las reacciones fotoquímicas de la mezcla de CS_2 con F_2 aislados en matriz de Ar, se identificó el compuesto FC(S)SF en sus formas *syn* y *anti*, desconocido hasta el actual trabajo. El mismo se genera en los sitios de matriz donde se ha depositado el complejo de van der Waals $\text{CS}_2 \cdots \text{F}_2$, formado durante el proceso de depósito. En simultáneo, en un porcentaje de estos sitios se produce la reacción secundaria que da origen al compuesto $\text{F}_2\text{C}=\text{S}$, que ocurre en menor medida. En esta experiencia el efecto producido por el proceso de randomización no resulta tan evidente, pero también ocurre como puede verse en la evolución temporal de las bandas asociadas a cada conformero del FC(S)SF (Figura 3.2.5). Al aumentar el tiempo de irradiación, se registran nuevas absorciones crecientes, al mismo tiempo que se observa la disminución de las bandas debidas al compuesto pentaatómico. Esta información revela la ruptura de enlaces en los compuestos formados para dar lugar a la formación de especies de menor tamaño. Estas especies interactúan dentro del espacio rígido del sitio de matriz generando complejos moleculares. En la Figura 3.4.3 se muestra el esquema de reacciones propuesto.

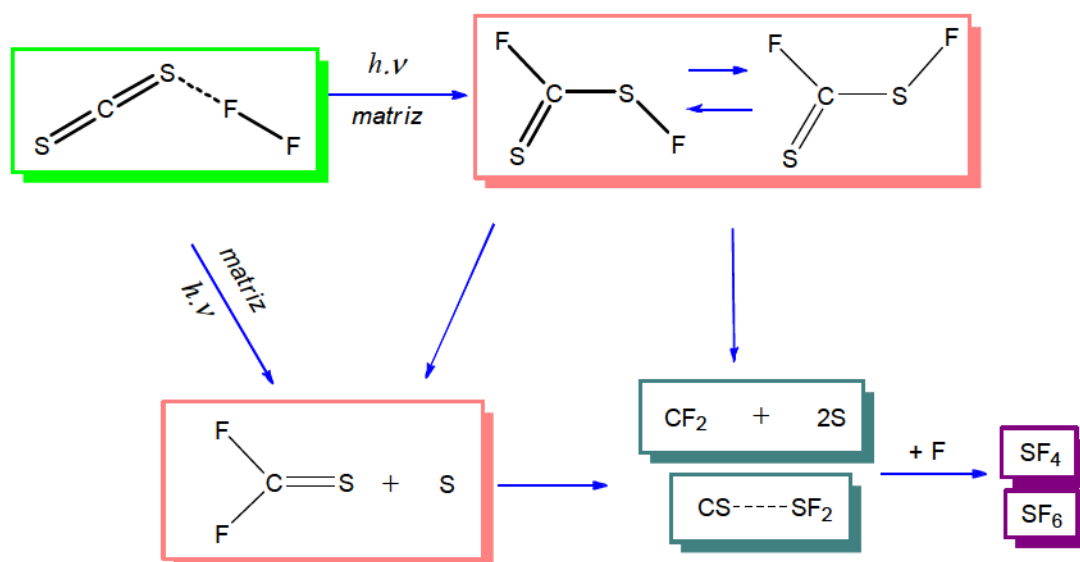


Figura 3.4.3. Representación esquemática de las reacciones fotoquímicas que ocurren en sitios de matriz originalmente conteniendo el complejo molecular $\text{CS}_2 \cdots \text{F}_2$.

3.4.3. Migración de átomos de Flúor en matriz de Ar

Un proceso muy inusual e interesante es la formación de moléculas SF_x , con $x = 4, 6$. El aislamiento de cuatro moléculas en el mismo sitio de matriz ($3F_2 + OCS$), necesario para la producción de SF_6 , es altamente improbable dadas las proporciones usadas en las experiencias. Por lo tanto, descartando esta hipótesis, estos productos observados pueden explicarse a través de una muy eficiente migración de átomos de F en el seno de la matriz.

3.5. Referencias

-
- ¹ C. O. Della Védova, *Vorbereitung und Konformation Studien über Verbindungen, Isocyanat und verwandte carbonyl*, Tesis doctoral, Universidad de Bochum, 1990.
- ² A. Haas, *private communication*, Neth. Appl., 6.514.548/1966, Ger. Appl. 1964, Chem. Abstr. 1966, 65, 12112.
- ³ A. Haas, H. Reinke, (*Halogenocarbonyl*) sulfur pseudohalides, *Angew. Chem.*, 1967, 15, p. 687-688.
- ⁴ C. O. Della Védova, *Preparation and properties of Fluorocarbonylsulphenyl bromide, FC(O)Br*, *J. Raman Spectrosc.*, 1989, 20 (11), p. 729-734.
- ⁵ C. O. Della Védova, *Preparation and properties of chlorocarbonylsulphenyl bromide, ClC(O)Br*, *Spectrochim. Acta*, 1990, 46 A, p. 1073-1080.
- ⁶ M. V. Cozzarín, R. M. Romano, H. Willner, C. O. Della Védova, *Matrix isolation of the elusive Fluorocarbonylsulphenyl fluoride molecule, FC(O)SF*, *J. Phys. Chem. A*, 2013, 117 (5), p. 855-862.
- ⁷ J. C. Deroche, H. Bürger, P. Schulz, H. Willner, *Infrared spectrum of the sulfur difluoride in the gas phase around 12.5 μ m*, *J. Mol. Spectrosc.*, 1981, 89 (2), p. 269-275.
- ⁸ W. Gombler, J. Schaebs, H. Willner, *Fluorine-19 NMR chemical shift of sulfur difluoride in rare gas phase*, *Inorg. Chem.*, 1990, 29 (14), p. 2697-2698.
- ⁹ R. M. Romano, C. O. Della Védova, A. J. Downs, (*Bromocarbonyl*)sulphenyl bromide, *BrC(O)SBr*: a novel carbonylsulphenyl compound formed by the photochemical reaction between Br_2 and OCS isolated together in an Argon matrix, *Chem. Commun.*, 2001, p. 2638-2639.
- ¹⁰ Y. A. Tobón, L. I. Nieto, R. M. Romano, C. O. Della Védova, A. J. Downs, *Photochemical reaction channels of OCS with Cl_2 , ICl, or IBr, isolated together in an Argon matrix: isolation of syn-Iodocarbonylsulphenyl bromide*, *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110, p. 2674-2681.
- ¹¹ R. M. Romano, C. O. Della Védova, A. J. Downs, T. M. Greene, *Matrix photochemistry of syn-(Chlorocarbonyl)sulphenyl bromide, syn-ClC(O)SBr: precursor of the novel species anti-ClC(O)SBr, syn-BrC(O)SBr and BrCl*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123 (24), p. 5794-5801.
- ¹² J. A. Gomez Castaño, A. L. Picone, R. M. Romano, H. Willner, C. O. Della Védova, *Early barriers in the matrix photochemical formation of syn-anti randomised FC(O)SeF from the OCSe:F₂ complex*, *Chem. Eur. J.*, 2007, 13 (33), p. 9355-9361.
-

- ¹³ A. L. Picone, R. M. Romano, C. O. Della Védova, H. Willner, A. J. Downs, *Experimental and theoretical characterization of molecular complexes formed between OCS and XY molecules (X, Y= F, Cl and Br) and their role in photochemical matrix reactions*, Phys. Chem. Chem. Phys., 2010, 12, p. 563-571.
- ¹⁴ R. J. Ferm, *The chemistry of carbonyl sulfide*, Chem. Rev., 1957, 57 (4), p. 621-640.
- ¹⁵ R. M. Romano, C. O. Della Védova, A. J. Downs, Y. A. Tobón, H. Willner, *New members of an old family: Isolation of IC(O)Cl and IC(O)Br and evidence of the formation of weakly bound Br ...CO*, Inorg. Chem., 2005, 44, p. 3241-3248.
- ¹⁶ Y. A. Tobón, R. M. Romano, C. O. Della Védova, A. J. Downs, *Formation of the new halogenothiocarbonylsulphenyl halides, XC(S)SY, through Photochemical matrix reactions starting from CS₂ and a dihalogen molecule XY (XY=Cl₂, Br₂, or BrCl)*, Inorg. Chem., 2007, 46, p. 4692-4703.
- ¹⁷ F. D. Verderame, E. R. Nixon, *Infrared spectra of crystalline and matrix-isolated carbonyl sulfide*, J. Chem. Phys., 1966, 44, p. 43-49.
- ¹⁸ V. I. Lang, J. S. Winn, *Matrix-isolated OCS: The high resolution infrared spectra of a cryogenically solvated linear molecule*, J. Chem. Phys., 1991, 94, p. 5270-5274.
- ¹⁹ M. Hawkins, M. J. Almond, A. J. Downs, *Photochemistry of low-temperature matrixes containing carbonyl sulfide: reactions of sulfur atoms with phosphorus trihalides phosphorus trifluoride (PF₃) and phosphorus trichloride (PCl₃) and the hydrocarbons methane, ethene and ethyne*, 1985, 89 (15), p. 3326-3334.
- ²⁰ Y. Boutellier, O. Abdelaoui, A. Schriver, L. Schriver-Mazzuoli, *van der Waals complexes between COCl₂, COFCl, COF₂ and chlorine molecule: An infrared matrix isolation and ab initio study*, J. Chem. Phys., 1995, 102, p. 1731-1739.
- ²¹ a) J. M. Lobue, J. K. Rice, S. E. Novick, *Qualitative structure of (CO₂)₂ and (OCS)₂*, Chem. Phys. Let., 1984, 112 (4), p. 376-380. b) Y. Ono, E. A. Osuch, C. Y. Ng, *Molecular beam photoionization study of OCS, (OCS)₂, (OCS)₃ and OCS.CS₂*, J. Phys Chem., 1981, 74 (3), p. 1645-1651. c) R. W. Randall, J. M. Wilkie, B. J. Howard, J. S. Muentzer, *Infrared vibration-rotation spectrum and structure of OCS dimer*, Molec. Phys., 1990, 69 (5), p. 839-852. d) M. Afshari, Z. Abusara, N. Dehghani, N. Moazzen-Ahmadi, A. R. W. McKellar, *Isotope effects in the infrared spectrum of the OCS dimer*, Chem. Phys. Let., 2007, p. 23-37. e) A. J. Minei, S. E. Novick, *Microwave observation of the "recently found" polar OCS dimer*, J. Chem. Phys., 2007, 126, p. 101101-101103.
- ²² H. Dubost, *Infrared absorption spectra of carbon monoxide in rare gas matrices*, 1976, 12, p. 139-151.
- ²³ A. L. Picone, *Formación y estudio de complejos moleculares de complejos de van der Waals*, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, 2008.
- ²⁴ C. O. Della Védova, E. H. Cutin, E. L. Varetto, A. H. Jubert, P. J. Aymonino, *Rotational isomerism in Fluorocarbonylsulphenyl chloride, FC(O)SCL*, Can. J. Anal. Sci. Spectr., 1984, 29, p. 130-133.
- ²⁵ A. Haas, H. Willner, *Matrix-IR-spektrum und kraftfeld von schwefeldifluorid-³²S und -³⁴S*, 1978, 34 (5), p. 541-544.
- ²⁶ H. Willner, *Das Infrarotspektrum von matrixisoliertem SFCl*, Z. Naturforsch., 1984, 39b, p. 314-316.
- ²⁷ C.O. Della Védova, H.-G. Mack, *A matrix photochemistry study on FC(O)SBr: the precursor of SBrF⁺*, Inorg. Chem., 1993, 32, p. 948-950.
-

- ²⁸ R. M. Romano, C. O. Della Védova, A. J. Downs, *Matrix photochemistry of the chlorocarbonyl sulfenyl compounds ClC(O)SY, with Y=Cl or CH₃*, J. Phys. Chem. A, 2004, 108, p. 7179-7187.
- ²⁹ J. A. Gomez Castaño, R. M. Romano, H. Willner, C. O. Della Védova, *Preparation of the novel XC(O)SeX species (X=Cl, Br) through matrix photochemical reactions of OCSe with Cl₂ and Br₂ at cryogenic temperatures*, Inorg. Chim. Acta, 2008, 361, p. 540-550.
- ³⁰ D. E. Milligan, M. E. Jacox, A. M. Bass, J. J. Comeford, D. E. Mann, *Matrix-isolation study of the reaction of F atoms with CO. Infrared and ultraviolet spectra of the free radical FCO*, 1965, 42 (9), p. 3187-3195.
- ³¹ R. L. Redington, C. V. Berney, *SF₄ and SOF₂: Infrared evidence for dimer formation at low temperatures*, J. Phys. Chem., 1965, 43, p. 2020-2026.
- ³² B. I. Swanson, L. H. Jones, *Matrix-molecule interactions, dynamics, and exchange phenomena in low temperature matrices: SF₆ in argon and krypton*, J. Phys. Chem., 1981, 74, p. 3205-3215.
- ³³ P. Hassanzadeh, L. Andrews, *Matrix reactions of sulfur atoms and fluorine. Infrared spectra of SF, SF₂, and SF₃ in solid Argon*, J. Phys. Chem., 1992, 96, p. 79-84.
- ³⁴ R. R. Smardzewski, W. B. Fox, *Photolysis of sulfur tetrafluoride in an argon matrix: infrared evidence for formation of the SF₃· radical and SF₂*, J. Phys. Chem., 1977, 67, p. 2309-2316.
- ³⁵ P. I. Nagy, D. A. Smith, G. Alagona, C. Ghio, *Ab initio studies of free and monohydrated carboxylic acids in the gas phase*, J. Phys. Chem., 1994, 98, p. 486-493.
- ³⁶ S. F. Boys, F. Bernardi, *The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors*, Mol. Phys., 1970, 19, p. 553.
- ³⁷ J. R. Larson, N. D. Epitotis, F. Bernardi, *The importance of σ conjugative interactions in rotational isomerism*, J. Am. Chem. Soc., 1978, 100 (18), p. 5713-5716.
- ³⁸ M. F. Erben, C. O. Della Védova, R.M. Romano, R. Boese, H. Oberhammer, H. Willner, O. Sala, *Anomeric and mesomeric effects in methoxycarbonylsulfenyl chloride, CH₃OC(O)SCl: An experimental and theoretical study*, Inorg. Chem., 2002, 41 (5), p. 1064-1071.
- ³⁹ R. M. Romano, A. J. Downs, *Matrix isolated van der Waals complexes formed between CO and dihalogen molecules, XY with X, Y= Cl, Br, I*, J. Phys. Chem. A, 2003, 107, p. 5298-5305. Y referencias citadas allí.
- ⁴⁰ K. Hinds, J. H. Holloway, A. C. Legon, *The complex OC...ClF identified as a pre-chemical intermediate by rotational spectroscopy of carbon monoxide-chlorine monofluoride mixtures*, Chem. Phys. Let., 1995, 242, p. 407-414.
- ⁴¹ M. S. Chiappero, G. A. Argüello, P. García, H. Pernice, H. Willner, H. Oberhammer, K. A. Peterson, J. S. Francisco, *Molecular structure, spectroscopy and matrix photochemistry of Fluorocarbonyl iodide, FC(O)I*, Chem. Eur. J., 2004, 10, p. 917-924.
- ⁴² Senning, A., *Dithiiranes and Thiosulfines as Reactive Intermediates*, Angew. Chem. Int. Ed. in English, 18 (12), 1979, p. 941-942.
- ⁴³ Tobón, Y. A., Romano, R. M., Della Védova, C. O. y Downs, A. J., *Formation of New Halogeniocarbonylsulfenyl Halides, XC(S)SY, through Photochemical Matrix Reactions Starting from CS₂ and Dihalogen Molecule XY (XY= Cl₂, Br₂, or BrCl)*, Inorg. Chem., 46, 2007, p. 4692-4703.
- ⁴⁴ A. Givan, A. Loewenschuss, K.D. Bier, H. J. Jodl, *The fundamental vibrations of CS₂ as probes of matrix effects in matrix isolation spectroscopy*, Chem. Phys., 1986, 106 (1), p. 151-159.

- ⁴⁵ A. Haas, H. Willner, H. Bürger, G. Pawelke, *Matrix-infrarot-Spektren und Kraftkonstanten von SCF₂ und SeCF₂*, Spectrochim. Acta, 1977, 33A, p. 937-945.
- ⁴⁶ L. Andrews, *Argon matrix raman spectra of oxigen difluoride and the oxygen fluoride free radical*, J. Chem. Phys., 1972, 57 (1), p. 51-55.
- ⁴⁷ M. Rezaei, J. Norooz Oliaee, N. Moazzen-Ahmadi, A. R. W. McKellar, *Spectroscopic observation and structure of CS₂ dimer*, J. Chem. Phys., 2011, 134, p. 144306-1-5
- ⁴⁸ D. E. Milligan, M. E. Jacox, *Matrix-isolation study of the reaction of atomic and molecular fluorine with carbon atoms. The infrared spectra of normal and ¹³C-substituted CF₂ and CF₃*, J. Chem. Phys., 1968, 48 (5), p. 2265-2271.
- ⁴⁹ B. E. Wurfel, A. Thoma, V. E. Bondybey, *Vibrational spectroscopy of C₂F₃· in an Ar matrix*, Chem. Phys. Let., 1992, 198 (1,2), p. 135-142.
- ⁵⁰ N. Caspary, B. E. Wurfel, A. Thoma, G. Schallmoser, V. E. Bondybey, *Infrared identification of the FCS radical in an argon matrix*, Chem. Phys. Let. 1993, 212 (3,4), p. 329-339.
- ⁵¹ R. M. Romano, A. L. Picone, A. J. Downs, *Matrix isolated van der Waals complexes formed between CS₂ and dihalogen molecules XY, where XY= Cl₂, Br₂, BrCl, ICl, or IBr*, J. Phys. Chem. A, 2006, 110, p. 12129-12135.
- ⁵² M. V. Cozzarín, C. O. Della Védova, R.M.Romano, resultados sin publicar.
- ⁵³ R. Alimi, R. B. Gerber, V. A. Apkarian, *Dynamics of molecular reactions in solids: Photodissociation of F₂ in cristalline Ar*, J. Chem. Phys., 1990, 92, p. 3551-3558.
- ⁵⁴ R. Alimi, A. Brokman, R. B. Gerber, *Molecular dynamics simulations of reactions in solids: Photodissociation of Cl₂ in crystalline Xe*, J. Chem. Phys., 1989, 91, p. 1611
- ⁵⁵ R. Alimi, R. B. Gerber, A. Brokman, *Stoichasticity and intramolecular redistribution of energy*, 1987, Ed. Reidel, Dordrecht.
- ⁵⁶ M. Dickgiesser, C. Bressler, N. Schwentner, *Penetration depths of photomobilized F atoms from a sandwich experiment*, J. Luminesc., 1997, 72-74, p. 912-913.
-

Capítulo 4

Síntesis y propiedades del FC(O)SSCl



Dibujo: Irupé Llerena Cozzarín

Capítulo 4
Síntesis y propiedades del FC(O)SSCl

4.1. Introducción	173
4.2. Síntesis y purificación	173
4.2.1. Síntesis del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)}\text{S}^-\text{K}^+$	173
4.2.2. Síntesis del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SSC(S)OCH(CH}_3)_2$	174
4.2.3. Síntesis del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SC(S)OCH(CH}_3)_2$	174
4.2.4. Síntesis del ClC(O)SSCl	175
4.2.5. Síntesis del FC(O)SSCl	176
4.3. Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas. CG-MS	177
4.4. Cálculos computacionales	179
4.5. Espectroscopia vibracional experimental	182
4.5.1. Espectroscopia infrarroja en fase gaseosa	182
4.5.2. Espectroscopia Raman en fase líquida	186
4.5.3. Espectroscopia infrarroja en matriz de Ar	188
4.5.4. Fotoquímica en matriz de Ar	188
4.5.4.1. Análisis experimental	188
4.5.4.2. Complejos moleculares	201
4.6. Conclusiones	209
4.7. Referencias	212

4.1. Introducción

La síntesis del FC(O)SSCl fue uno de los objetivos de esta Tesis y uno de los puntos más difíciles de lograr, principalmente, por la dificultad experimental de obtener el reactivo ClC(O)SSCl en cantidad suficiente como para poder llevar a cabo la reacción posterior. Como se verá en la sección 4.2 del presente capítulo, el proceso de obtención consiste en cinco etapas, iniciando con reactivos sencillos y relativamente económicos.

En los últimos años, los enlaces disulfuro han sido investigados con creciente interés debido a su importancia en el área de la bioquímica y diferentes procesos atmosféricos.¹ La actividad biológica de numerosas moléculas, como proteínas, enzimas y antibióticos se encuentra caracterizada por la presencia de una unión azufre-azufre (-S-S-).

Por ello, pese a las dificultades experimentales encontradas, se persistió en su búsqueda con el incentivo de analizar sus aplicaciones, así como de estudiar y comparar sus propiedades con su análogo clorado y otros disulfuros. El interés desde el punto de vista químico consiste en su utilidad como reactivo, ya que se puede introducir el grupo funcional FC(O)SS- a partir de una reacción de sustitución simple. Esto permite diseñar síntesis de nuevos compuestos fluorados y estudiarlos experimentalmente aportando, además, valiosas perspectivas al análisis conformacional y funcional de esta clase particular de moléculas calcogenilcarbonílicas.

4.2. Síntesis y purificación

El FC(O)SSCl se sintetizó por primera vez en este trabajo, en un proceso de cinco etapas, donde primeramente se obtuvo el ClC(O)SSCl, como se describe en la bibliografía^{2,3} y luego se llevó a cabo el intercambio de halógeno, por tratamiento con TIF, para obtener el FC(O)SSCl.

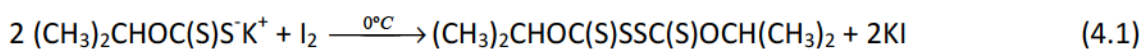
4.2.1. Síntesis del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)}\text{S}^-\text{K}^+$

En primer lugar, se sintetizó el isopropilxantato de potasio, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)}\text{S}^-\text{K}^+$. Esto se realiza a partir de CS_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ y KOH, a 0 °C. En esas condiciones, se produce el alcoholato por sustracción de un H^+ y ocurre la adición al CS_2 , generando el xantato respectivo, tal como se explicó en el Capítulo 2 del presente trabajo.

4.2.2. Síntesis del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$

En la siguiente etapa de reacción se obtuvo el dixantógeno $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$,⁴ que se produjo a través de la oxidación del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{S}^-\text{K}^+$ en presencia de I_2 bisublimado. No es necesario separar el xantato de la mezcla de reacción, el agregado de I_2 puede realizarse “in situ”, sólo se debe adicionar agua suficiente para solubilizar toda la sal formada y mantener la temperatura de reacción a 0 °C.

Se procedió de la siguiente manera: A la mezcla de reacción obtenida tal como se describe en la sección 2.2.1 del Capítulo 2, se le agregó agua suficiente para disolver el precipitado formado. Luego, se adicionó I_2 lentamente y con agitación constante hasta que la solución tomó un color marrón oscuro persistente, señalando que ya el $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{S}^-\text{K}^+$ había reaccionado por completo. Finalmente, se eliminó el exceso de I_2 agregado por adición gota a gota de solución acuosa saturada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, hasta que la solución tomó nuevamente un color amarillo claro. La reacción se esquematiza en la ecuación 4.1.



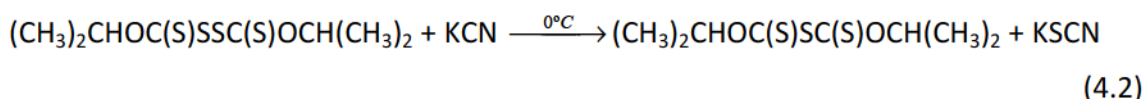
El disulfuro de isopropilxantógeno, así obtenido, se separó por extracción con éter etílico, lavando repetidas veces con agua la fase orgánica, con el objeto de extraer por completo los restos de KI (se verificó con AgNO_3 , la ausencia de AgI en los extractos de lavado) y otras impurezas. Luego, la fase orgánica se secó con MgSO_4 , se filtró y se extrajo el solvente en rotavapor. Los cristales obtenidos en esta etapa son de color amarillo y olor desagradable.

El $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ se recrystalizó tres veces utilizando isopropanol como solvente. Finalmente, el compuesto puro se obtuvo como un sólido cristalino y de color blanco.

4.2.3. Síntesis del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$

La tercer etapa de reacción consiste en la extracción de un átomo de azufre del disulfuro $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ utilizando KCN, para obtener el sulfuro correspondiente $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$,⁵ tal como se describe en la ecuación 4.2. Para ello, se disolvieron 0,05 moles de $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ en cantidad suficiente de etanol y se colocó la solución en baño de hielo. Se adicionaron,

lentamente y con agitación constante, 0,05 moles de KCN disueltos en la mínima cantidad de agua, al que luego se agregó la misma cantidad de etanol. La reacción se dejó en proceso durante una hora más en frío. El producto se extrajo con éter etílico, lavando repetidas veces con agua. La fase orgánica se secó con MgSO₄, se filtró y se extrajo el solvente en rotavapor. Finalmente, el sulfuro separado se purificó con sucesivas recrystalizaciones utilizando isopropanol como solvente, hasta obtener unos cristales color amarillo claro.

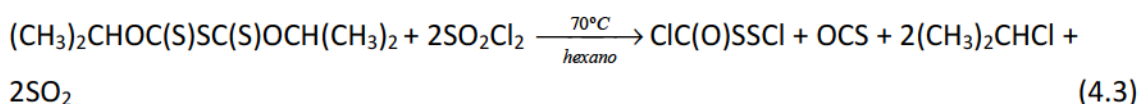


4.2.4. Síntesis del ClC(O)SSCl

La síntesis del ClC(O)SSCl a partir del sulfuro (CH₃)₂CHOC(S)SC(S)OCH(CH₃)₂ y cloruro de sulfurilo, SO₂Cl₂, fue una de las etapas determinantes en la ruta de síntesis elegida para la obtención de FC(O)SSCl. En principio, se requiere en esta etapa extremar las precauciones por dos motivos: tanto el SO₂Cl₂ como los productos son muy sensibles al aire y la humedad, y son riesgosos para el operador (se produce HCl como producto de descomposición).

Se disolvieron 0,05 moles de (CH₃)₂CHOC(S)SC(S)OCH(CH₃)₂ en 80 ml de hexano anhidro (tratado con zeolitas 4A) y se agregaron 700 mg de CaCO₃, que actúa como catalizador. La mezcla así preparada se colocó en un balón de reacción de dos bocas. En una de las bocas se colocó un refrigerante y en la otra se colocó una ampolla compensadora con 0,15 moles de SO₂Cl₂ previamente purificado por destilación fraccionada (se coloca un 50% en exceso para mejorar el rendimiento de la reacción). Previo a la adición del SO₂Cl₂, el balón de reacción debe sumergirse en un baño de frío a -15 o -20 °C. Este paso es muy importante ya que resulta imprescindible disminuir la reactividad del cloruro de sulfurilo, que debe ser incorporado a la mezcla de manera rápida. Cuando no se toma esta precaución se observa una efervescencia abundante, lo que indica que el SO₂Cl₂ reacciona violentamente liberando Cl₂ y SO₂.

A continuación, se colocó el balón de reacción en un baño de glicerina y se mantuvo durante 3,5 horas a reflujo de solvente (70 °C). La reacción procede como indica la ecuación 4.3 (para mayor detalle puede consultarse el Capítulo 11 del trabajo de Tesis de la Dra. Yeny A. Tobón Correa⁶).

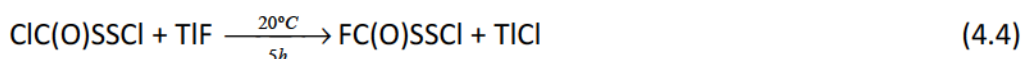


Una vez finalizada la reacción, se filtró el CaCO_3 y se separó el sobrenadante. El ClC(O)SSCl se concentró en rotavapor y se enriqueció por destilación fraccionada a presión reducida. Luego, se purificó con sucesivas destilaciones trampa a trampa en la línea de vacío, combinando distintas temperaturas, quedando el compuesto mayoritariamente retenido en la trampa de $-20\text{ }^\circ\text{C}$. La identidad y pureza del ClC(O)SSCl se verificó por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas y espectroscopia IR en fase líquida.

4.2.5. Síntesis del FC(O)SSCl

Finalmente, para la última etapa de reacción, se trató el ClC(O)SSCl con el TIF como agente fluorante, como indica la ecuación 4.4. Para ello, se mezclaron 0,010 moles de ClC(O)SSCl con 0,013 moles de TIF. Se colocó un 30% en exceso de sólido para favorecer la reacción y facilitar la separación de los productos posteriormente.

Como primera medida, se cargó el TIF en una trampa de reacción con llave Young y agitador magnético, todo previamente pesado, y se secó en la línea de vacío con agitación constante durante un total de 36 hs. Primeramente, se secó durante 20 hs a temperatura ambiente ($20\text{ }^\circ\text{C}$) y luego se colocó en un baño a $40\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$ por 16 horas. Este tratamiento es fundamental para el éxito de la reacción, ya que debe eliminarse todo resto de humedad que pueda descomponer a reactivos o productos.



A continuación, se adicionó el ClC(O)SSCl y se dejó la reacción en vacío con agitación permanente a temperatura ambiente ($20\text{ }^\circ\text{C}$) durante 5 horas. Dado que el FC(O)SSCl es un compuesto nuevo y se desconocían las condiciones óptimas de obtención, se fue controlando la reacción cada hora por espectroscopia FTIR en fase gaseosa y cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas. Cada muestra fue tomada con suma precaución, para no perturbar el sistema. Al cabo de cinco horas de reacción, se observó la máxima proporción del producto buscado y algunos indicios de descomposición, por lo que se decidió detener el proceso y se procedió a separar purificar el FC(O)SSCl obtenido.

El FC(O)SSCl se purificó por destilación trampa a trampa, en línea de vacío, utilizando distintas series de temperaturas. Las más efectivas para la separación fueron: $20\text{ }^\circ\text{C}$, $-5\text{ }^\circ\text{C}$, $-50\text{ }^\circ\text{C}$ y $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{N}_2(\text{l})$) y $20\text{ }^\circ\text{C}$, $-20\text{ }^\circ\text{C}$, $-80\text{ }^\circ\text{C}$ y $-196\text{ }^\circ\text{C}$. El FC(O)SSCl quedó mayormente retenido en las trampas de $-50\text{ }^\circ\text{C}$ y $-20\text{ }^\circ\text{C}$. El compuesto puro es un líquido amarillo, cristalino, muy sensible a la humedad y al aire.

4.3. Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas. CG-MS

La cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas fue una de las técnicas utilizadas para identificar al FC(O)SSCl y seguir su proceso de purificación. Se preparó una solución de las muestras a medir, usando CCl_4 como solvente, de una concentración aproximada de 200 ppm. Además, se analizó el espectro de masas del FC(O)SSCl. Las condiciones de medida se detallan en la Tabla 4.1 del Anexo.

El cromatograma obtenido luego de purificar el compuesto se muestra en la Figura 4.1. El pico que se observa al tiempo de retención $t_R=3,2$ minutos corresponde al FC(O)SSCl, como pudo verificarse con su espectro de masas, que se muestra en la Figura 4.2. El pico base, a $m/z=64$, se asocia a la señal del ión SS^+ y se puede ver el pico del ión molecular con las correspondientes contribuciones isotópicas, $\text{FC(O)SS}^{35}\text{Cl}^+$ y $\text{FC(O)SS}^{37}\text{Cl}^+$, a $m/z=146$ y 148 , respectivamente. La Tabla 4.1 lista todos los fragmentos observados con las asignaciones propuestas.

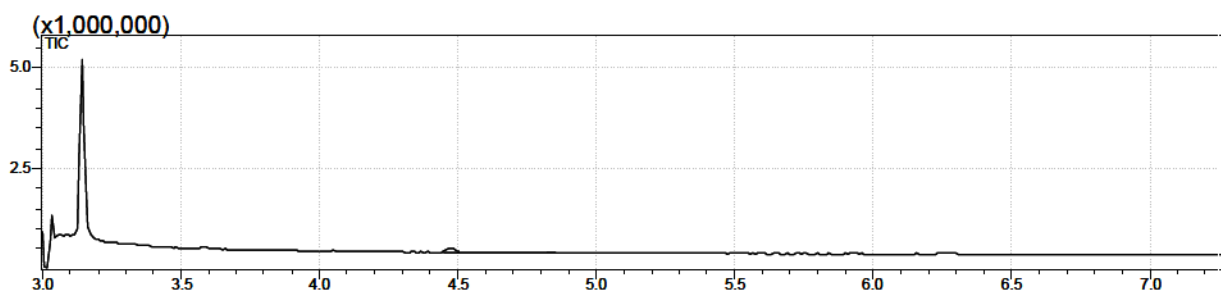


Figura 4.1. Cromatograma del FC(O)SSCl en CCl_4 .

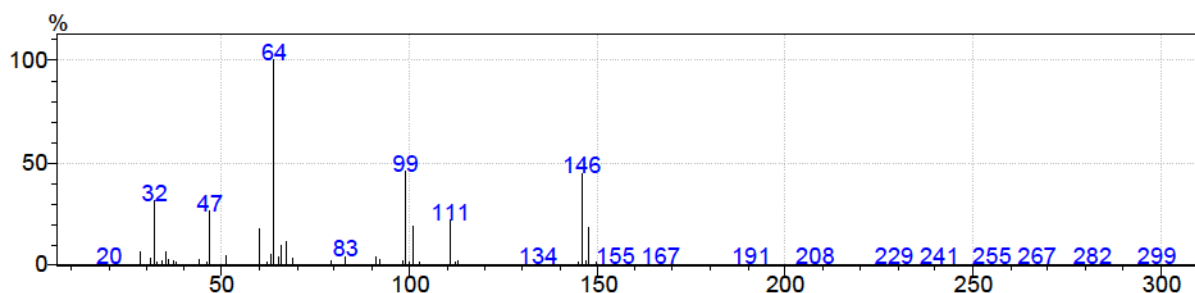


Figura 4.2. Espectro de masas del FC(O)SSCl.

Tabla 4.1. Fragmentos, intensidades relativas y asignaciones del espectro de masas del FC(O)SSCl.

m/z	Intensidad relativa (%)	Asignación propuesta
28	6,0	CO ⁺
31	3,4	FC ⁺
32	31,3	³² S ⁺
34	1,6	³⁴ S ⁺
35	5,8	³⁵ Cl ⁺
37	1,9	³⁷ Cl ⁺
44	2,2	CS ⁺
47	26,4	FCO ⁺
51	4,7	FS ⁺ *
60	17,2	OCS ⁺
62	1,0	OC ³⁴ S ⁺
63	5,4	FCS ⁺ * / ³⁵ ClCO ⁺
64	100,0	SS ⁺
65	4,1	³⁷ ClCO ⁺ / ³³ SS ⁺ / S ³³ S ⁺
66	9,5	³⁴ SS ⁺ / S ³⁴ S ⁺
67	11,3	S ³⁵ Cl ⁺
69	3,2	S ³⁷ Cl ⁺
79	2,0	FC(O)S ⁺
83	3,9	FSS ⁺ *
92	2,8	C(O)SS ⁺
99	45,2	SS ³⁵ Cl ⁺
101	18,6	SS ³⁷ Cl ⁺
111	21,7	FC(O)SS ⁺
113	2,0	FC(O)S ³⁴ S ⁺ / FC(O) ³⁴ SS ⁺
146	44,6	FC(O)SS ³⁵ Cl ⁺
148	18,2	FC(O)SS ³⁷ Cl ⁺

* Iones producidos por reordenamientos.

4.4. Cálculos computacionales

Con la misma metodología aplicada en capítulos anteriores, se inició el análisis computacional buscando los conformeros estables del FC(O)SSCI para luego estudiar los espectros teóricos teniendo en consideración las poblaciones relativas de los mismos. Se realizaron cálculos teóricos con el programa Gaussian03, utilizando los métodos B3LYP/6-311+G*, B3LYP/AUG-cc-pVDZ y MP2/6-311+G*.

Como ya se expresó en el Capítulo 3 de esta Tesis, se ha demostrado que las moléculas que contienen el grupo XC(O)S-, con X=halógeno, presentan dos mínimos de energía potencial en su estado fundamental. En el mínimo global de la superficie se ubica al conformero *syn*, que resulta mucho más estable que la forma *anti*, la cual corresponde al segundo mínimo de energía potencial. Por otra parte, también se ha estudiado con anterioridad la estructura de moléculas que contienen el enlace disulfuro, y se ha hallado que la conformación adoptada en este caso es la forma de *gauche*.^{7,8,9} Para el presente caso, la definición de los conformeros estables hace referencia a las amplitudes de los ángulos de torsión $\tau(\text{O}=\text{C}-\text{S}-\text{S})$ y $\tau(\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{Cl})$. Las formas *syn* y *anti* se refieren a valores de $\tau(\text{O}=\text{C}-\text{S}-\text{S})$ cercanos a 0° y 180°, respectivamente.

Los tres métodos empleados permiten concluir que el conformero *syn-gauche* es más estable que el *anti-gauche*, predominando con una población relativa de 80% a 25 °C. En la Tabla 4.2 se presentan las funciones termodinámicas (con la corrección de punto cero) y las poblaciones relativas calculadas con las distintas aproximaciones para ambos conformeros. La Figura 4.3 muestra los conformeros mencionados, calculados con la aproximación B3LYP/6-311+G*.

Tabla 4.2. Valores calculados para las funciones termodinámicas y poblaciones relativas del FC(O)SSCI a 25 °C.

Método	B3LYP 6-311+G(d)	MP2 6-311+G(d)	B3LYP AUG-cc-pVDZ
$\Delta E(\text{Kcal/mol})^*$	1,05	1,77	0,89
$\Delta G(\text{Kcal/mol})^*$	0,98	1,62	0,83
$\Delta H(\text{Kcal/mol})^*$	1,06	1,80	0,90
% <i>syn-gauche</i>	84	89	80
% <i>anti-gauche</i>	16	11	20

* Se calculó $\Delta F = F_{\text{anti-gauche}} - F_{\text{syn-gauche}}$, para las tres funciones termodinámicas (F= E, G, H).

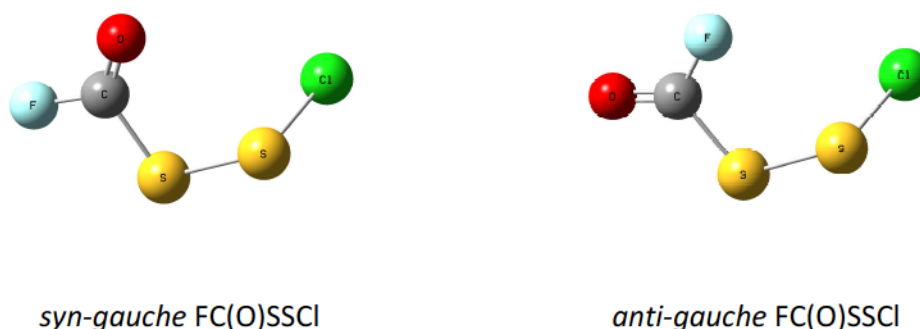


Figura 4.3. Conformeros estables del FC(O)SSCl calculados con la aproximación B3LYP/6-311+G*.

Se calcularon las frecuencias vibracionales armónicas y anarmónicas para ambos conformeros. En las Tablas 4.3 y 4.4 se presentan las frecuencias anarmónicas halladas, las intensidades relativas para los espectros IR y Raman, y las asignaciones propuestas. Los datos correspondientes para las frecuencias armónicas pueden encontrarse en las Tablas 4.II y 4.III del Anexo.

Si bien los tres métodos utilizados en los cálculos teóricos reproducen aceptablemente los valores experimentales observados, las frecuencias anarmónicas calculadas con las aproximaciones B3LYP/AUG-cc-pVDZ y MP2/6-311+G* son las que reflejan mayor coincidencia con los espectros FTIR. Se predice que las absorciones más intensas en IR son las correspondientes a los modos $\nu\text{C}=\text{O}$ y $\nu\text{C}-\text{F}$. En el caso del conformero *syn-gauche*, la banda debida a $\nu\text{C}-\text{F}$ es la más intensa y la asociada a $\nu\text{C}=\text{O}$ tiene la mitad de su intensidad, aproximadamente. En cambio, para el conformero *anti-gauche* la vibración más intensa corresponde al modo carbonílico y la vibración del enlace C-F refleja una señal apenas un 20 % más bajo.

También puede observarse una importante diferencia en las predicciones teóricas para los espectros Raman de cada conformero. Para el conformero más estable, la intensidad Raman será máxima para la señal del modo $\nu\text{S}-\text{Cl}$, que presentará el desdoblamiento característico debido a las contribuciones isotópicas del ^{35}Cl y ^{37}Cl . En cambio, para el conformero *anti-gauche* se espera que el máximo del espectro Raman se encuentre para la banda relacionada al estiramiento carbonílico, $\nu\text{C}=\text{O}$, la misma característica que se observó anteriormente con los conformeros del compuesto ClC(O)SSCl.⁶

Tabla 4.3. Frecuencias anarmónicas calculadas para el conformero *syn-gauche* del FC(O)SSCl.

B3LYP AUG-cc-pVDZ			MP2 6-311+G*			Asignación propuesta
Número de ondas (cm ⁻¹)	I _{IR}	I _{Raman}	Número de ondas (cm ⁻¹)	I _{IR}	I _{Raman}	
1829,7	56	88	1847,1	46	65	v(C=O)
973,8	100	15	1030,0	100	8	v(C-F)
704,7	6	74	734,2	7	38	v(C-S)
618,1	2	2	640,6	2	1	δ _{oop} (C=O)
510,0	<1	47	530,4	1	28	v(S-S)
466,3	3	53	494,8	<1	16	δ(F-C=O)
452,6	10	100	487,2	8	100	v(S-Cl)
340,6	1	22	363,5	1	14	δ(F-C-S)
201,2	<1	41	218,6	<1	25	δ(S-S-Cl)
166,0	<1	19	185,7	<1	11	δ(S-S-C)
70,2	<1	9	71,6	<1	4	τ(S-S-C=O)
67,4	<1	18	63,5	<1	10	τ(C-S-S-Cl)

* δ_{oop}(C=O), desplazamiento fuera del plano

Tabla 4.4. Frecuencias anarmónicas calculadas para el conformero *anti-gauche* del FC(O)SSCl.

B3LYP AUG-cc-pVDZ			MP2 6-311+G*			Asignación propuesta
Número de ondas (cm ⁻¹)	I _{IR}	I _{Raman}	Número de ondas (cm ⁻¹)	I _{IR}	I _{Raman}	
1820,8	100	100	1824,2	100	100	v(C=O)
1039,1	76	2	1062,4	87	2	v(C-F)
709,5	10	17	733,7	13	16	v(C-S)
620,6	2	<1	636,8	3	<1	δ _{oop} (C=O)*
502,3	<1	16	524,9	2	11	v(S-S)
455,9	13	55	485,9	11	67	v(S-Cl)

B3LYP AUG-cc-pVDZ			MP2 6-311+G*			Asignación propuesta
Número de ondas (cm ⁻¹)	I _{IR}	I _{Raman}	Número de ondas (cm ⁻¹)	I _{IR}	I _{Raman}	
436,9	2	11	467,4	2	9	δ(F-C=O)
358,3	1	15	377,5	1	16	δ(F-C-S)
199,3	<1	14	216,3	1	12	δ(S-S-Cl)
169,4	<1	8	184,9	<1	7	δ(S-S-C)
70,0	<1	9	67,7	<1	7	τ(C-S-S-Cl)
56,7	<1	<1	48,1	<1	2	τ(F-C-S-S)

* δ_{oop}(C=O), desplazamiento fuera del plano

4.5. Espectroscopia vibracional experimental

El estudio vibracional experimental abarcó tres aspectos: espectroscopia IR en fase gaseosa y en matriz de Ar, y espectroscopia Raman en fase líquida. También se incluye en esta sección el detalle de la evolución fotoquímica del FC(O)SSCI en matriz de Ar. El análisis de los datos extraídos de los espectros se efectuó en base a estudios de compuestos relacionados y comparaciones con los valores esperados a partir de los resultados teóricos.

4.5.1. Espectroscopia infrarroja en fase gaseosa

Se tomó el espectro FTIR en fase gaseosa con el equipo Bruker Equinox, utilizando la celda especial para gases descrita en la sección 1.2 del Capítulo 1. Se midió entre 4000 y 400 cm⁻¹, a temperatura ambiente y 5,0 torr de presión aproximadamente, con una resolución de 1 cm⁻¹ y 64 scans. La Figura 4.4 muestra la comparación entre el espectro experimental medido y el calculado con la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ. La representación teórica se construyó con la suma pesada de los espectros calculados para los isotopómeros más abundantes de los confórmeros individuales.

Los números de ondas y las asignaciones propuestas para cada banda se describen en la Tabla 4.5, donde se puede observar una importante correlación entre los valores calculados y los del espectro IR en fase gaseosa. Allí se aprecia que llegan a discriminarse las dos absorciones más intensas de cada confórmero. Las bandas

correspondientes a los modos $\nu(\text{C}=\text{O})$ y $\nu(\text{C}-\text{F})$ del conformero *syn-gauche* se encuentran a 1855/1849 y 1057/1053/1049 cm^{-1} , respectivamente, mientras que a 1819/1812/1805 y 1092 cm^{-1} están las de la forma *anti-gauche*. Esta diferenciación es posible porque confluyen varios factores. Por un lado, los elevados coeficientes de absorptividad de estas bandas permiten que se puedan observar incluso las del conformero menos estable, que se encuentra en muy baja proporción (menor o igual a 20 %, de acuerdo a los cálculos realizados). Por otra parte, la zona espectral está bastante libre y las señales de ambos conformeros están separadas por más de 20 cm^{-1} en cada caso, es decir, lo suficiente como para que se lleguen a resolver. Estos resultados son consistentes con lo esperado por las predicciones teóricas.

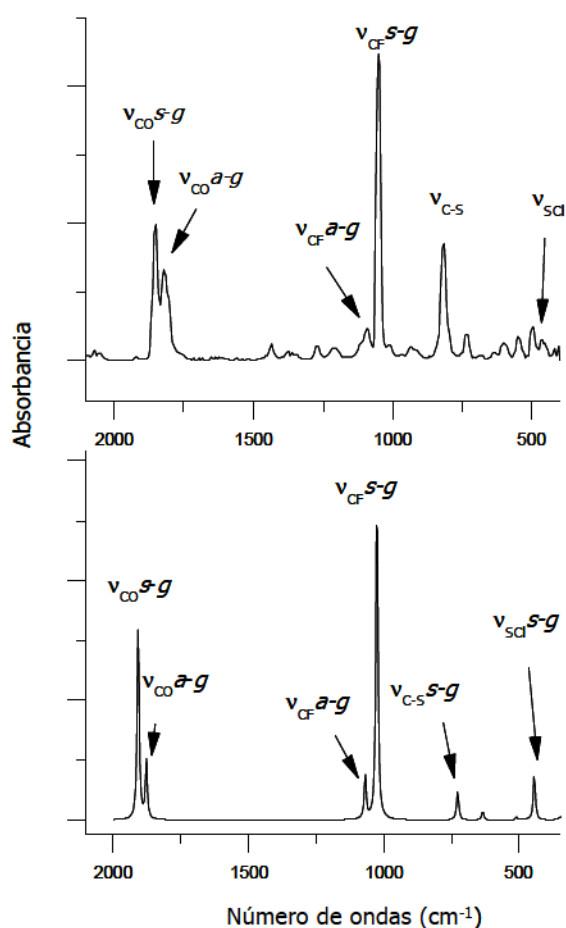


Figura 4.4. Espectros IR del FC(O)SSCl en la región de 2100 a 400 cm^{-1} . Arriba: Experimental en fase gaseosa. Abajo: Teórico, calculado con la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Tabla 4.5. Números de ondas experimentales y calculados para el FC(O)SSCI.

Experimental			Teórico		Asignación propuesta
Matriz de Ar	FTIR (gas)	FTRaman (líquido)	B3LYP aug-cc-pVDZ	MP2 6-311+G*	
$\begin{Bmatrix} 1845,3 \\ 1842,9 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1855 \\ 1849 \\ 1826 \end{Bmatrix}$	1830	1829,7	1847,1	$\nu(\text{C=O})$ <i>s-g</i> $\nu(\text{C-F}) + \nu(\text{C-S})$
$\begin{Bmatrix} 1822,9 \\ 1819,4 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1819 \\ 1812 \\ 1805 \end{Bmatrix}$	1802	1820,8	1824,2	$\nu(\text{C=O})$ <i>a-g</i>
$\begin{Bmatrix} 1087,8 \\ 1086,2 \end{Bmatrix}$	1092	1146	1039,1	1062,4	$\nu(\text{C-F})$ <i>a-g</i>
$\begin{Bmatrix} 1051,2 \\ 1048,0 \\ 1044,7 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1057 \\ 1053 \\ 1049 \end{Bmatrix}$	1103	973,8	1030,0	$\nu(\text{C-F})$ <i>s-g</i>
$\begin{Bmatrix} 735,6 \\ 734,4 \end{Bmatrix}$	734	734	704,7	734,2	$\nu(\text{C-S})$
632,5					
567,3	548	531	618,1	640,6	$\delta_{\text{OOP}}(\text{C=O})^*$
$\begin{Bmatrix} 499,2 \\ 496,4 \end{Bmatrix}$	499*	488	510,0	530,4	$\nu(\text{SS})^{**}$
$\begin{Bmatrix} 486,3 \\ 484,1 \end{Bmatrix}$	499*	479	466,3	494,8	$\delta(\text{FCO})^{**}$
$\begin{Bmatrix} 457,8 \\ 452,8 \end{Bmatrix}$	458	454	$\begin{Bmatrix} 452,6 \\ 449,5 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 487,2 \\ 481,5 \end{Bmatrix}$	$\nu(\text{S}^{35}\text{Cl})$ $\nu(\text{S}^{37}\text{Cl})$
		404	340,6	363,5	$\delta(\text{FCS})$
		209	$\begin{Bmatrix} 201,2 \\ 198,7 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 218,6 \\ 216,7 \end{Bmatrix}$	$\delta(\text{SS}^{35}\text{Cl})$ $\delta(\text{SS}^{37}\text{Cl})$
		185	166,0	185,7	$\delta(\text{SSC})$
		102	$\begin{Bmatrix} 67,4 \\ 65,8 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 63,4 \\ 62,8 \end{Bmatrix}$	$\tau(\text{CSS}^{35}\text{Cl})$ $\tau(\text{CSS}^{37}\text{Cl})$

* $\delta_{\text{OOP}}(\text{C=O})$, desplazamiento fuera del plano. ** Se propone que las bandas correspondientes a los modos $\nu(\text{SS})$ y $\delta(\text{FCO})$ solapan en el espectro FTIR.

Los valores teóricos tabulados para la región entre 800 y 100 cm^{-1} corresponden al conformero más estable.

La señal carbonílica del conformero más abundante revela un contorno de banda tipo B, donde la separación entre las ramas P y R es de 6 cm^{-1} . La vibración del enlace C=O en el *syn-gauche* FC(O)SSCl da lugar a un cambio en el momento dipolar paralelo o cuasi paralelo al eje de inercia B de la molécula (Figura 4.5), lo que genera esta forma de banda. Para este conformero, los valores de las constantes rotacionales A, B y C son $0,127$, $0,034$ y $0,031\text{ cm}^{-1}$ (B3LYP/6-311 +G*). Con ellos se calcularon los momentos de inercia, parámetros moleculares y separación entre las ramas P y R que se presentan en la Tabla 4.6, donde se siguió el procedimiento descrito en la bibliografía.¹⁰ Dado que $I_A < I_B < I_C$, esta especie fue considerada como un trompo asimétrico. El valor calculado de esta forma para $\Delta(\text{PR})$ es $7,3\text{ cm}^{-1}$, muy cercano al obtenido a partir el espectro experimental.

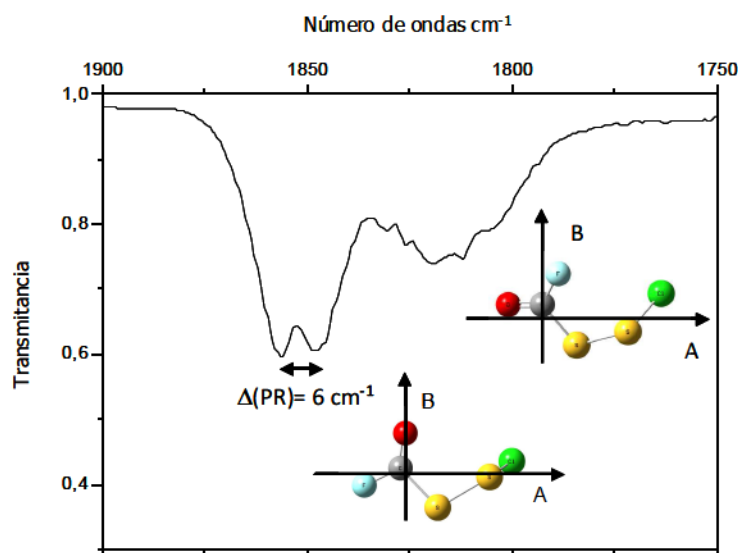


Figura 4.5. Región de absorción del estiramiento carbonílico en fase gaseosa y ejes principales de inercia para el conformero más estable del FC(O)SSCl.

Tabla 4.6. Principales momentos de inercia ($\text{g}\cdot\text{cm}^2\cdot 10^{40}$), parámetros moleculares y separación $\Delta(\text{PR})$ (cm^{-1}) calculados para una banda tipo B del *syn-gauche* FC(O)SSCl, siguiendo el procedimiento descrito en la referencia 10. Las constantes de inercia A, B y C fueron calculadas utilizando la aproximación B3LYP/6-311+G*.

I_A^a	I_B^a	I_C^a	κ^b	ρ^{*b}	$\Delta(\text{PR})_B^d$	$\Delta(\text{PR})_A^d$
220,5	771,6	855,7	-0,943	2,826	7,3	12,9

^a $I_x = h/8\pi^2 cX$, donde $X = A, B$ o C en cm^{-1} , $c = 3\cdot 10^{10}\text{ cm/s}$ y $h = 6,626\cdot 10^{-27}\text{ erg}\cdot\text{s}$

^b $\kappa = (2B - A - C)/(A - C)$, ^c $\rho^* = (A - C)/B$

^d $\Delta(\text{PR}) = 10\hat{x}(\hat{B}T/9)^{1/2}$ (el cálculo de los parámetros utilizados se presenta en el Anexo)

La envolvente de la absorción $\nu(\text{C}=\text{O})$ para el conformero *anti-gauche* presenta una forma más compleja. De acuerdo a los momentos de inercia calculados, se espera que esta banda tenga una forma tipo A, ya que la vibración del enlace carbonílico produce, en este caso, un cambio en el momento dipolar paralelo al eje A, como se puede ver en la Figura 4.5. Para esta banda, la separación entre las ramas P y R calculada $\Delta(\text{PR})$ es $12,9 \text{ cm}^{-1}$. Luego de analizar con detalle el espectro experimental, se propusieron las siguientes asignaciones: la señal observada a 1826 cm^{-1} se asoció a la combinación de los modos $\nu(\text{C-F})$ y $\nu(\text{C-S})$ y se proponen los números de ondas a 1819, 1812 y 1805 cm^{-1} para las ramas P, Q y R de la banda correspondiente al modo $\nu(\text{C}=\text{O})$ del conformero *anti-gauche*. A partir de esta asignación, el valor experimental $\Delta(\text{PR})$ para esta banda es de 14 cm^{-1} , en coincidencia con el valor calculado. En el caso del disulfuro de estructura similar FC(O)SSCH₃, también se propuso la interacción entre los modos $\nu(\text{C}=\text{O})$ y $[\nu(\text{C-F}) + \nu(\text{C-S})]$.¹¹

Finalmente, la señal correspondiente a la vibración del enlace C-F del conformero *syn-gauche*, presente a $1057/1053/1049 \text{ cm}^{-1}$, muestra una forma de banda tipo A revelando que el cambio del momento dipolar debido a la vibración de este enlace resulta aproximadamente paralelo al eje de inercia A.

4.5.2. Espectroscopia Raman en fase líquida

Se midió el espectro Raman en fase líquida a temperatura ambiente, utilizando un tubo sellado en vacío en la región entre 3500 y 100 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y 1000 barridos. Para la excitación de la muestra se usó un láser Nd-YAG del 1064 nm con una potencia de 15 mW. El espectro obtenido se muestra en la Figura 4.6, donde también puede compararse con el espectro teórico calculado con la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ, que se ha construido con la suma pesada de los espectros teóricos para los isotopómeros más abundantes de los conformeros individuales. Los valores de los números de ondas medidos y las asignaciones propuestas se encuentran en la Tabla 4.5.

Las bandas de mayor intensidad son las que corresponden a los modos $\nu(\text{SS})$, $\nu(\text{SCI})$ y $\delta(\text{SSCI})$, que se encuentran en 488, 454 y 209 cm^{-1} , respectivamente. Este comportamiento coincide con lo esperado teóricamente y se ha observado en moléculas de estructura similar, como en los compuestos ClC(O)SSCI³ y CF₃SSCI¹²

Un dato destacable de los espectros Raman medidos es la intensidad de la señal correspondiente al modo νSCI , más alta que la asociada al modo $\nu(\text{SS})$ y equivalente al modo $\delta(\text{SSCI})$. Según se pudo hallar en la bibliografía, este efecto ha sido registrado anteriormente en otra molécula fluorada, en el caso del compuesto CF₃SSCI, donde también se encuentra que la señal correspondiente al enlace SCI es muy intensa.

Por otra parte, la marcada diferencia entre los números de ondas reflejados en el espectro IR respecto de los correspondientes al espectro Raman, responde a que el primero fue tomado en fase gaseosa y el segundo en fase líquida. En el Capítulo 2 se ha hecho referencia al efecto que producen las interacciones moleculares (que tienen mayor importancia en el líquido) sobre las longitudes de enlace y, por lo tanto, las frecuencias vibracionales. Se observa un claro ejemplo en el caso de las bandas relacionadas con los enlaces más polares, $\nu(\text{C}=\text{O})$ y $\nu(\text{C}-\text{F})$. Tomando como ejemplo el conformero más estable, para el modo vibracional carbonílico, se registra un desplazamiento en $\Delta\nu = -20 \text{ cm}^{-1}$, al comparar la frecuencia observada en fase líquida (Raman) respecto de la frecuencia en fase gaseosa (IR). La misma comparación para la banda asociada al estiramiento del enlace C-F da una diferencia de aproximadamente $\Delta\nu = +50 \text{ cm}^{-1}$. Esto denota que el enlace C=O del FC(O)SSCl es más débil en la fase condensada y, por otro lado, el enlace C-F es más fuerte en la misma fase. Es posible que, en fase líquida, exista una fuerte interacción intermolecular entre estos grupos.

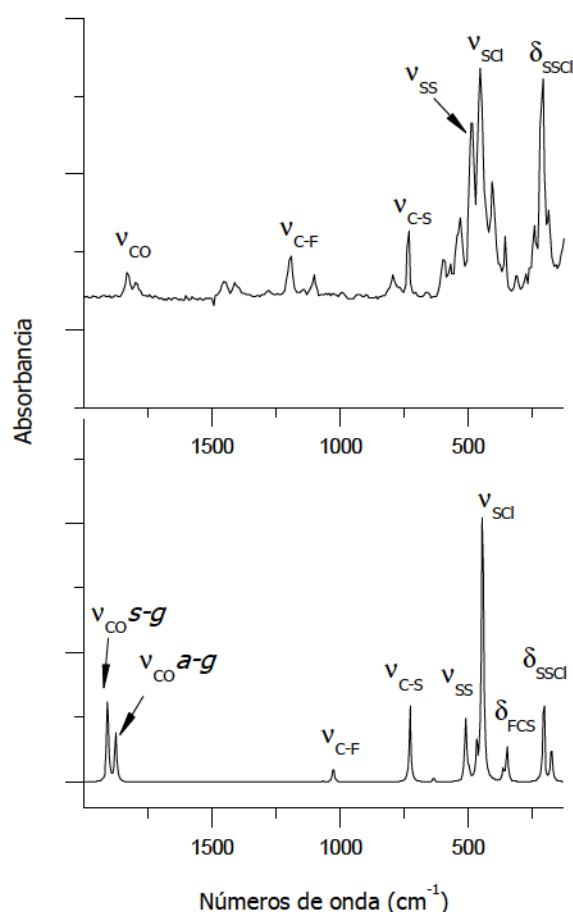


Figura 4.6. Espectros Raman del FC(O)SSCl en la región de 2000 a 100 cm^{-1} . Arriba: Experimental en fase líquida. Abajo: Teórico, calculado con la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ.

4.5.3. Espectroscopia infrarroja en matriz de Ar

Se preparó la mezcla gaseosa de 0,5 torr de FC(O)SSCl en 500 torr de Ar, se depositó la matriz por el sistema de pulsos, como se describió en el Capítulo 1, sobre una ventana de CsI enfriada a 16 K y se tomaron espectros IR en la región entre 4000 y 400 cm^{-1} para 1, 5 y 10 depósitos con una resoluciones de 0,125 y 0,5 cm^{-1} y 128 acumulaciones. Los números de ondas de las absorciones y las asignaciones propuestas se registran en la Tabla 4.5.

Adicionalmente, a las absorciones correspondientes al compuesto en estudio, se encuentran en el espectro bandas de baja intensidad asociadas a productos de descomposición, como OCS, FC(O)SCl y FCIC=O, que se producen en muy poca cantidad en el balón donde se prepara la mezcla para depositar. Dado que estas especies se ubican en sitios de matriz aislados, pueden ser identificadas sin que interfieran con la interpretación del espectro del compuesto principal, el FC(O)SSCl, cuyas moléculas también se encuentran en sitios independientes. La alta dilución de la mezcla hace que sea muy baja la probabilidad de hallar más de una molécula en cada hueco generado entre los átomos del gas noble.

Se identificaron las bandas más importantes de ambos confórmeros. Considerando las intensidades relativas, se puede afirmar que el confórmero *syn-gauche* se encuentra en alta proporción, superior al 80 %, lo que permitió asignar la mayoría de las absorciones, como se puede ver en la tabla. El confórmero menos estable *anti-gauche* se hace visible por sus dos bandas más intensas, $\nu\text{C}=\text{O}$ a 1822,9/1819,4 cm^{-1} y $\nu\text{C-F}$ a 1087,8/1086,2 cm^{-1} .

4.5.4. Fotoquímica en matriz de Ar

4.5.4.1. Análisis experimental

A los 10 depósitos de la matriz conteniendo FC(O)SSCl se comenzó la irradiación con luz de amplio espectro utilizando una lámpara de Hg-Xe y se tomaron espectros a distintos tiempos de irradiación para seguir la evolución fotoquímica de la muestra. Los espectros fueron medidos con una resolución de 0,125 cm^{-1} y 128 acumulaciones luego de 10 y 30 segundos, y 1, 3, 8, 15, 30 y 60 minutos de irradiación.

En condiciones de matriz, con la dilución de la mezcla preparada, es poco probable el depósito de más de una molécula por sitio. Por lo tanto, el análisis se basa principalmente en reacciones unimoleculares originadas en sitios de matriz donde sólo se ha depositado una molécula del compuesto FC(O)SSCl.

En la Figura 4.7 puede verse la evolución de las bandas carbonílicas de ambos confórmeros del FC(O)SSCl, las bandas correspondientes al modo ν_{CF} se muestran en la Figura 4.8. Mientras que la proporción del confórmero *syn-gauche* disminuye desde la primer exposición a la lámpara de Hg-Xe, el confórmero *anti-gauche* se observa en muy baja cantidad al inicio y aumenta con los primeros minutos de irradiación. Esto puede comprobarse siguiendo la banda carbonílica ($1822,9/1819,4\text{ cm}^{-1}$) y la correspondiente a la vibración del enlace C-F ($1087,8/1086,2\text{ cm}^{-1}$). Aunque en el caso de esta última señal no se puede precisar la cinética, ya que solapa con la banda creciente del modo ν_{CF} del FCIC=O, ¹³ a $1082,9/1081,9\text{ cm}^{-1}$, y otra banda que surge a $1091,7\text{ cm}^{-1}$ que podría ser atribuida a FCIC=O complejoado o simplemente a la banda de FCIC=O fuertemente afectada por la presencia de átomos de azufre en el mismo sitio de matriz.

Los números de ondas de las nuevas absorciones observadas, junto con las asignaciones propuestas, se listan en la Tabla 4.7. Por pérdida de un átomo de azufre el FC(O)SSCl evoluciona, desde el primer tiempo de irradiación, hacia FC(O)SCI¹⁴ y S. Se pudieron identificar los dos confórmeros de este producto, como se puede ver en la tabla.

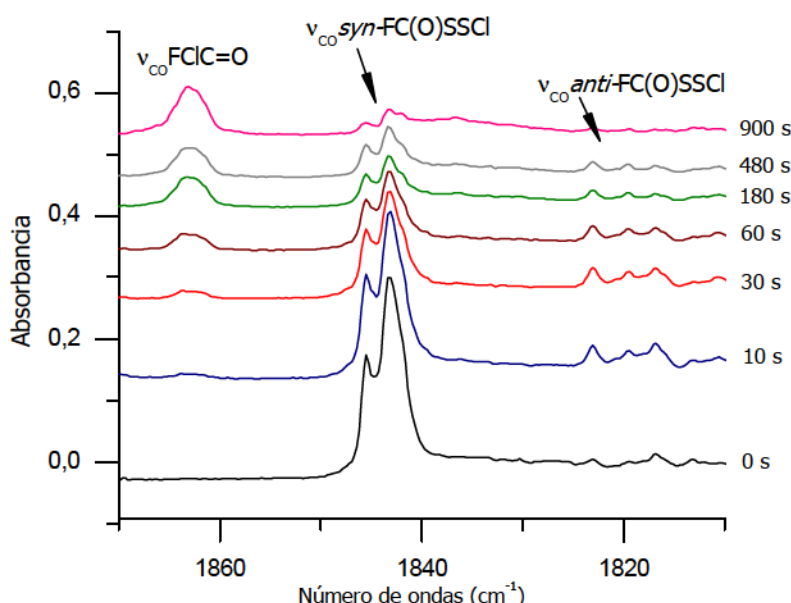


Figura 4.7. Espectros FTIR de una matriz de Ar conteniendo FC(O)SSCl (en la proporción FC(O)SSCl:Ar, 1:1000 torr) en la zona de $1870\text{ a }1810\text{ cm}^{-1}$ inmediatamente después del depósito (abajo) y luego de 10, 30, 60, 180, 480 y 900 segundos de fotólisis. Los espectros fueron tomados con resolución $0,125\text{ cm}^{-1}$ y 128 acumulaciones.

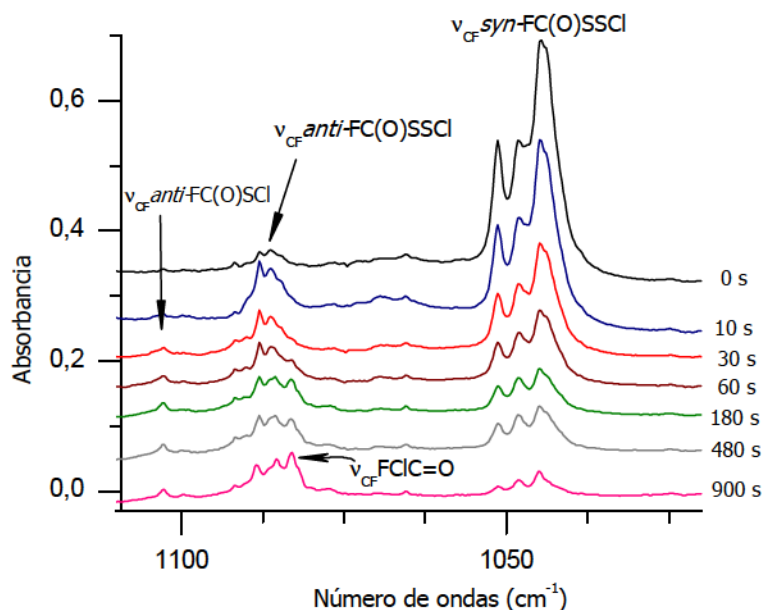


Figura 4.8. Espectros FTIR de una matriz de Ar conteniendo FC(O)SSCI (en la proporción FC(O)SSCI:Ar, 0,5:500 torr) en la zona de 1120 a 1020 cm^{-1} inmediatamente después del depósito (arriba) y luego de 10, 30, 60, 180, 480 y 900 segundos de fotólisis. Los espectros fueron tomados con resolución 0,125 cm^{-1} y 128 acumulaciones.

Tabla 4.7. Números de ondas y asignaciones propuestas para las absorciones IR que aparecen como producto de la irradiación de la matriz de Ar conteniendo FC(O)SSCI (proporción de FC(O)SSCI en Ar, 0,5:500 torr).

Matriz de Ar	Asignación propuesta		Números de ondas reportados previamente
$\nu [\text{cm}^{-1}]$	Molécula	Modo vibracional	$\nu [\text{cm}^{-1}]$
$\begin{cases} 2154,3 \\ 2151,8 \end{cases}$	OC...CISF	$\nu\text{C}=\text{O}$	2150 ^a
2136,9	CO...CISF	$\nu\text{C}=\text{O}$	este trabajo
2058,5	OCS...CIF	$\nu\text{C}=\text{O}$	2058,7 ^b
2054,0	1-OCS...CISF	$\nu\text{C}=\text{O}$	este trabajo
2050,5	2-OCS...SCIF	$\nu\text{C}=\text{O}$	este trabajo

Matriz de Ar	Asignación propuesta		Números de ondas reportados previamente
ν [cm ⁻¹]	Molécula	Modo vibracional	ν [cm ⁻¹]
2046,9	OCS...FCl	ν C=O	2046,8 ^b
2042,0	4-OCS...ClSF	ν C=O	este trabajo
2039,4	SCO...ClF	ν C=O	2039,9 ^b
2022,6	¹⁸ OCS...ClF	ν C= ¹⁸ O	2022,0 ^b
2005,9	O ¹³ CS...ClF	ν ¹³ C=O	2006,2 ^b
1862,9	FCIC=O	ν C=O	1865,2 ^c
$\left\{ \begin{array}{l} 1841,9 \\ 1840,7 \\ 1836,5 \\ 1833,2 \end{array} \right.$	<i>syn</i> -FC(O)SCl	ν C=O	1843 ^d
$\left\{ \begin{array}{l} 1803,5 \\ 1800,7 \end{array} \right.$	<i>anti</i> -FC(O)SCl	ν C=O	1803 ^d
1526,3	CS ₂ ...ClF	ν_{as} CS ₂	este trabajo
$\left\{ \begin{array}{l} 1128,0 \\ 1127,0 \end{array} \right.$	FC(O)SCl	2 ν (S-Cl)	$\left\{ \begin{array}{l} 1133 \\ 1127d \\ 1121 \end{array} \right.$
1102,6	<i>anti</i> -FC(O)SCl	ν (C-F)	$\left\{ \begin{array}{l} 1109 \\ 1104d \\ 1099 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} 1082,9 \\ 1081,9 \end{array} \right.$	FCIC=O	ν (C-F)	$\left\{ \begin{array}{l} 1083,2c \\ 1082,7 \end{array} \right.$
1044,9	<i>syn</i> -FC(O)SCl	ν (C-F)	$\left\{ \begin{array}{l} 1059 \\ 1054d \\ 1049 \end{array} \right.$
857,0	SCO...ClF	ν (C=S)	865,7 ^b
$\left\{ \begin{array}{l} 778,5 \\ 776,4 \end{array} \right.$	4-OCS...ClSF	ν (S-F)	este trabajo
774,5	CO...ClSF	ν (S-F)	777,6 ^a

Matriz de Ar	Asignación propuesta		Números de ondas reportados previamente
ν [cm ⁻¹]	Molécula	Modo vibracional	ν [cm ⁻¹]
$\begin{cases} 771,5 \\ 770,1 \end{cases}$	2-OCS...ClSF	$\nu(\text{S-F})$	este trabajo
769,2	1-OCS...ClSF	$\nu(\text{S-F})$	este trabajo
763,1	CS ₂ ...ClF	$\nu(\text{Cl-F})$	este trabajo
760,3	OC...ClSF	$\nu(\text{S-F})$	este trabajo
758,3	CS ₂ ...ClF	$\nu(\text{Cl-F})$	este trabajo
752,3	FC(O)SCI	$\nu\text{C-S}$	$\begin{cases} 753 \\ 748^d \\ 742 \end{cases}$
720,5	OCS...ClF	$\nu(\text{Cl-F})$	$\begin{cases} 730,6 \\ 724,0^b \end{cases}$
628,5	FC(O)SCI	$\delta_{\text{oop}}(\text{C=O})$	$\begin{cases} 634 \\ 628^d \\ 620 \end{cases}$
$\begin{cases} 567,5 \\ 562,0 \end{cases}$	FC(O)SCI	$\nu(\text{S-Cl})$	$\begin{cases} 565^d \\ 560 \end{cases}$

^a Referencia 15 – ^b Referencia 17 – ^c Referencia 13 – ^d Referencia 14

En la región espectral entre 2060 y 2039 cm⁻¹ se hallaron varias absorciones cuyas intensidades se incrementan en función del tiempo de irradiación. Dado que esta región específica del espectro es característica de la vibración del enlace C=O del sulfuro de carbonilo, puede asegurarse que todas las señales halladas aquí corresponden a esta especie. El OCS libre se observa indiscutiblemente a 2049,5 cm⁻¹ en matriz de Ar.¹⁶ Esta banda se puede ver definida en el espectro previo a la irradiación de la Figura 4.9. En esta experiencia, las moléculas de OCS libre depositadas surgen a partir de la pequeña fracción del FC(O)SSCI que descompone en el balón de partida, previo al depósito de la matriz. Dado que esta especie se genera en baja proporción y se localiza en sitios de matriz aislados, no interfiere en la interpretación del espectro. También por este motivo, se puede descartar la presencia de dímeros de OCS, que se forman cuando la relación OCS: Ar es más alta que la depositada en este caso, como se describió en el capítulo anterior.

Por lo tanto, se propone que el resto de las bandas corresponden a moléculas de OCS que participan en la formación de complejos. Se investigó la formación de complejos entre OCS y las posibles especies halogenadas que se generarían a partir de la fotólisis del FC(O)SSCl, es decir, ClF y ClSF.

Para lograr realizar las asignaciones se procedió de la misma manera que se describió en los capítulos anteriores. Se buscaron los datos de las especies conocidas en la bibliografía, se realizaron cálculos teóricos y, además, se deconvolucionaron las bandas correspondientes, se integraron las áreas respectivas y se graficaron en función del tiempo de irradiación con el fin de comparar la cinética con la de otras absorciones.

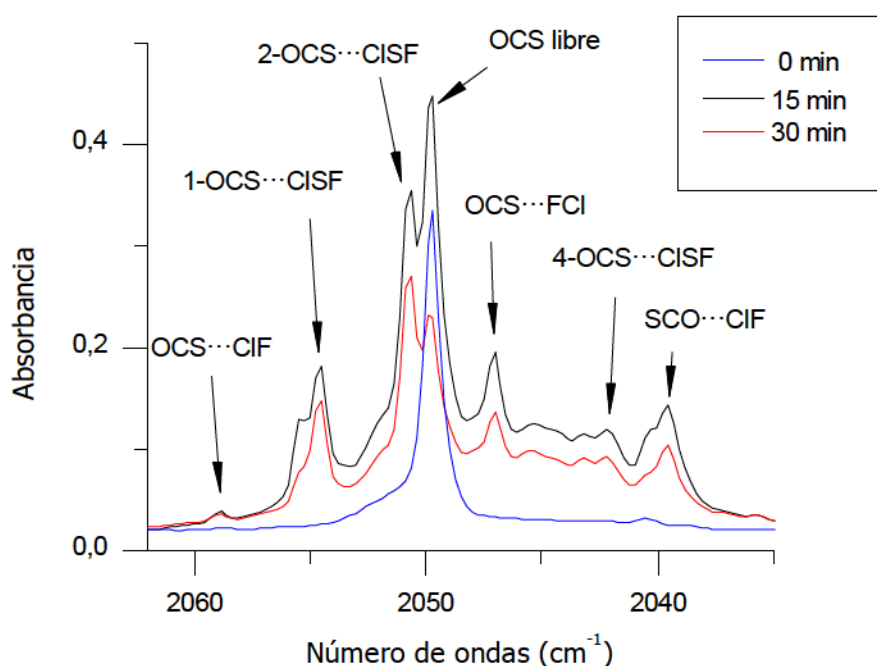


Figura 4.9. Espectros FTIR de una matriz de Ar conteniendo FC(O)SSCl en la región entre 2065 y 2035 cm^{-1} , luego de 10 depósitos (azul) y después de 15 (negro) y 30 (rojo) minutos de fotólisis.

En primera instancia, se halló que las bandas observadas a 2058,5, 2046,9 y 2039,4 cm^{-1} coinciden con los valores previamente reportados por la Dra. Picone y colaboradores¹⁷ para los complejos OCS...ClF, OCS...FCl y SCO...ClF. Conforme con la intensidad observada de la banda carbonílica de OCS, se cree que se forman en baja proporción. Para estos complejos, la vibración del enlace C=O da una señal en IR que resulta un 90 % más intensa que los demás modos, que no resultan visibles en este caso.

Las bandas que surgen a 2050,5 y 2042,0 cm^{-1} exhiben una evolución temporal coincidente con las que se observan en 771,5/770,1 cm^{-1} y en 778,5/776,4 cm^{-1} , respectivamente, como puede verse en las Figuras 4.10 y 5.11. Se espera que aquellas bandas que muestran comportamiento similar correspondan al mismo complejo. Por otra parte, se encuentran dos absorciones más, a 2055,0 y 2054,0 cm^{-1} , que siguen diferentes tendencias, lo que hace suponer que puedan corresponder a otras dos estructuras o bien a un tercer complejo localizado en dos sitios de matriz distintos.

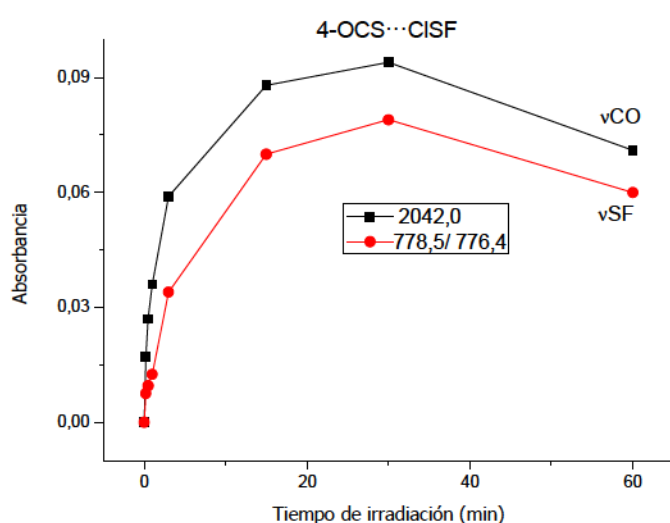
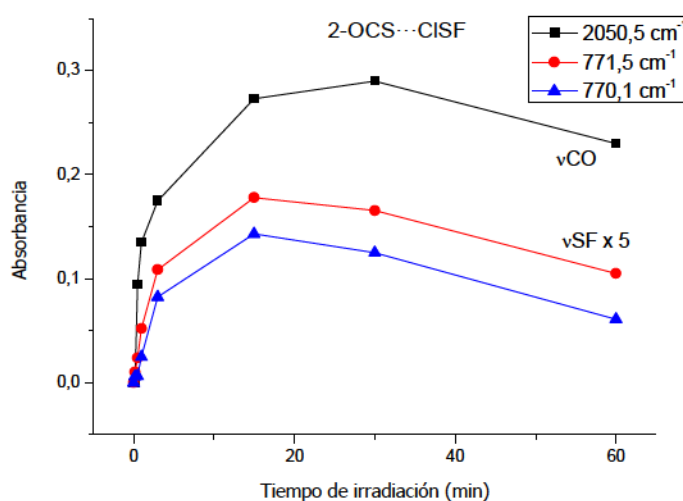


Figura 4.10. Intensidad en función del tiempo de irradiación de las bandas asignadas al complejo 4-OCS...CISF en los espectros FTIR de la matriz de FC(O)SSCI:Ar en proporción 0,5:500 torr.

Figura 4.11. Intensidad en función del tiempo de irradiación de las bandas asignadas al complejo 3-OCS...CISF en los espectros FTIR de la matriz de FC(O)SSCI:Ar en proporción 0,5:500 torr.



Para complementar el análisis se realizaron cálculos teóricos y se hallaron cuatro complejos estables entre OCS y la molécula triatómica ClSF, que podrían explicar estas observaciones. Las estructuras se denominaron 1-OCS...ClSF, 2-OCS...ClSF, 3-OCS...ClSF y 4-OCS...ClSF con el objeto de simplificar su descripción (Figura 4.12). En la siguiente sección se describirá el estudio teórico realizado al respecto. Aquí se adelanta el análisis en base a la comparación con los datos experimentales, a partir del cual es factible pensar que las absorciones visibles en esta experiencia de fotólisis corresponden a los complejos 1, 2 y 4. No se encontraron elementos suficientes para suponer que se forma el complejo 3-OCS...ClSF. En los tres complejos propuestos se predicen dos bandas muy intensas en IR que se pueden contrastar con los valores experimentales, asociadas a los modos vibracionales $\nu_{C=O}$ y ν_{S-F} . Estos datos se muestran en la Tabla 4.8, donde puede verse que se propone asignar la banda observada a $2054,0\text{ cm}^{-1}$ al complejo 1-OCS...ClSF. Por otra parte, también es posible que las absorciones presentes en $2055,0$ y $2054,0\text{ cm}^{-1}$ pertenezcan al mismo complejo, ubicados en dos sitios de matriz diferentes, que se ven afectados con el avance de la fotólisis. Sin embargo, la evidencia experimental no es suficiente para confirmar tal suposición ni descartar la posibilidad de formación de complejos con otra especie como podría ser, por ejemplo, el radical $\cdot SF$. Por este motivo resulta fundamental destacar en este punto que las estructuras descriptas constituyen sólo una posible explicación a las observaciones realizadas.

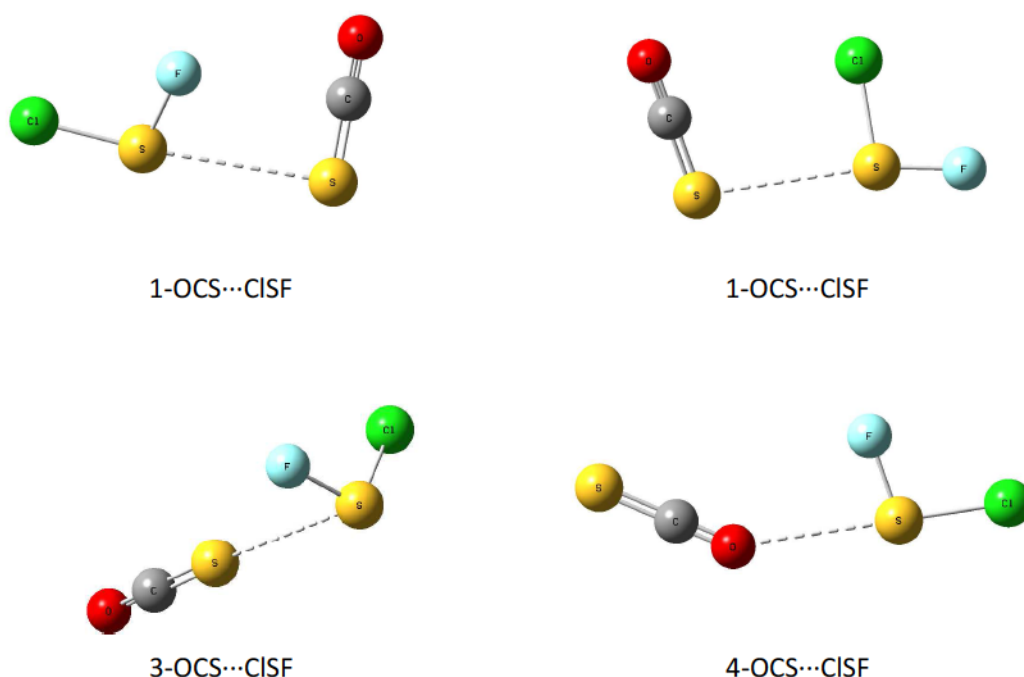


Figura 4.12. Complejos estables entre OCS y ClSF, calculados con la aproximación B3LYP/6-311+G*.

Tabla 4.8. Números de ondas experimentales y calculados para los complejos moleculares entre OCS y CISF obtenidos a partir de la fotólisis del FC(O)SSCI aislado en matriz de Ar.

Asignación	Experimental		B3LYP/6-311+G*	
	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹) ^a	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹) ^a
1-OCS...CISF				
ν (C=O)	2054,0	+4,5	2122,8	+6,5
ν (SF)	769,2	-	717,1	-0,1
2-OCS...CISF				
ν (C=O)	2050,5	+1,0	2121,3	+5,0
ν (SF)	771,5/770,1	-	714,7	-2,5
4-OCS...CISF				
ν (C=O)	2042,0	-7,5	2108,9	-7,4
ν (SF)	778,5/776,4	-	715,2	-2,0

^a $\Delta\nu = \nu_{\text{complejo}} - \nu_{\text{monomero}}$

$\nu_{\text{CO}}(\text{OCS})_{\text{experimental}}=2049,5 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CO}}(\text{OCS})_{\text{teórico}}=2116,3 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{SF}}(\text{CISF})_{\text{teórico}}= 717,2 \text{ cm}^{-1}$

En la región de 2154 a 2136 cm⁻¹, donde surge la banda correspondiente al estiramiento de la molécula de CO (visible a 2138,5 cm⁻¹)¹⁸ también se observa la formación de complejos, evidenciada por las distintas absorciones presentes. A partir del análisis teórico realizado, se hallaron cuatro complejos estables entre CO y CISF que podrían explicar este comportamiento (ver Figura 4.13). En dos de ellos, el átomo de oxígeno del CO interactúa con el átomo de azufre de la molécula CISF (CO...CISF) resultando en un desplazamiento de la banda correspondiente a la vibración de la molécula de CO hacia el rojo. En los otros dos complejos, la interacción se da a través del átomo de carbono del CO (OC...SCIF) y la absorción se observa desplazada hacia mayores números de ondas, como se muestra en la Tabla 4.9.

También se analizó la posibilidad de formación de aductos con la molécula interhalógena CIF, pero los resultados experimentales encontrados no muestran indicios de su existencia, comparando con los registros de la bibliografía donde se han identificado previamente estos complejos.¹⁹

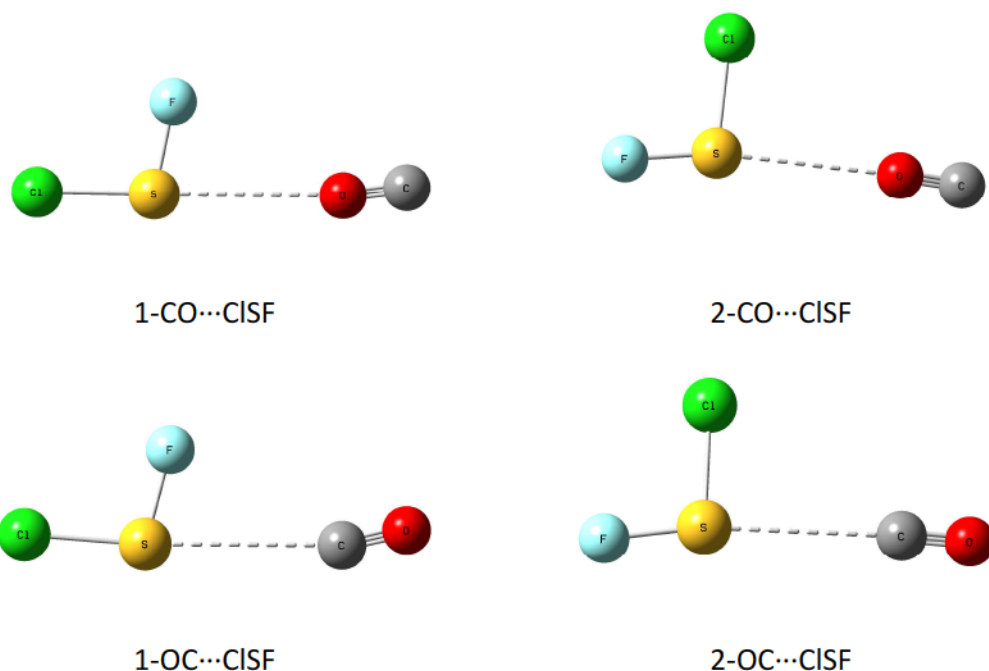


Figura 4.13. Complejos estables entre CO y ClSF, calculados con la aproximación B3LYP/6-311+G*.

Tabla 4.9. Números de ondas experimentales y calculados para los complejos moleculares entre CO y ClSF obtenidos a partir de la fotólisis del FC(O)SSCI aislado en matriz de Ar.

1-CO...ClSF		2-CO...ClSF		Experimental		Asignación
ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹) ^a	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹) ^a	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹) ^a	
2205,8 (100)	-5,9	2205,4 (98)	-6,3	2136,9	-1,6	ν (CO)
718,6 (86)	+1,4	716,6 (100)	-0,6	774,5	-	ν (SF)

1-OC...ClSF		OC...ClSF		Experimental		Asignación
ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹) ^a	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹) ^a	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹) ^a	
2223,0 (75)	+11,3	2220,3 (100)	+8,6	$\left\{ \begin{array}{l} 2154,3 \\ 2151,8 \end{array} \right.$	+15,8	ν (CO)
					+13,3	
710,3 (100)	-6,9	713,3 (93)	-3,9	760,3	-	ν (SF)

$$^a \Delta\nu = \nu_{\text{complejo}} - \nu_{\text{monomero}}$$

$$\nu_{\text{CO experimental}} = 2138,5 \text{ cm}^{-1}, \nu_{\text{CO teórico}} = 2211,7 \text{ cm}^{-1}, \nu_{\text{SF (ClSF) teórico}} = 717,2 \text{ cm}^{-1}$$

A partir de los 15 minutos de irradiación se observa el crecimiento de una banda a $1526,3\text{ cm}^{-1}$, característica del estiramiento antisimétrico del CS_2 . En matriz de Ar, la absorción correspondiente a CS_2 libre se ha reportado a $1527,5\text{ cm}^{-1}$ en la bibliografía.^{20,21} En el presente caso, se espera un desplazamiento de la misma por la formación de un complejo molecular. De acuerdo a las reacciones que podrían ocurrir en el sitio de matriz a partir de una molécula de FC(O)SSCl, se investigaron las opciones planteadas en el esquema que muestra la Figura 4.14.

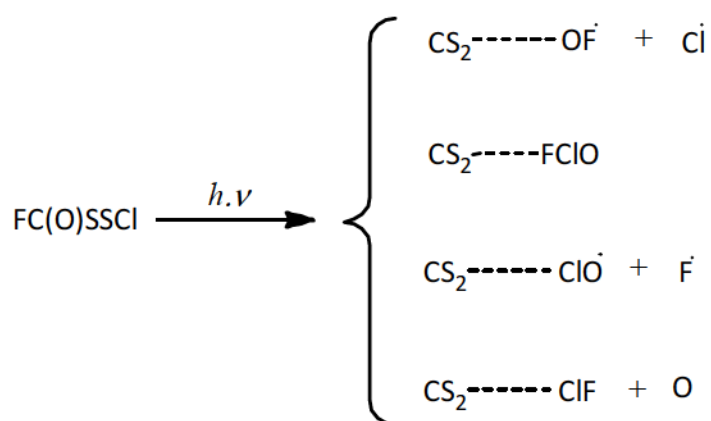


Figura 4.14. Esquema de posibles reacciones del FC(O)SSCl en matriz de Ar donde se genera CS_2 como fotoproducto.

Para el primer caso, se halló que el radical OF^\cdot ha sido identificado previamente en matriz de Ar por espectroscopia Raman, a partir de la fotólisis del OF_2 , donde se verificó su existencia identificando una banda a 1028 cm^{-1} .^{22,23} En los espectros IR de la reacción estudiada no se encontraron evidencias de este radical.

Por otra parte, la información encontrada sobre el compuesto FCIO indica que fue reportado en matriz de Ar²⁴ y se midió su espectro infrarrojo de alta resolución.²⁵ El FCIO presenta una estructura angular, con el átomo de Cl en el centro (su isómero F-O-Cl se desconoce hasta el momento) y fue identificado por la presencia de absorciones entre $1038\text{--}1036\text{ cm}^{-1}$ y $597\text{--}588\text{ cm}^{-1}$ para las vibraciones de los enlaces ClO y ClF, respectivamente. En esta experiencia, no se hallaron evidencias de señales crecientes en las regiones mencionadas, por lo que no se puede afirmar la presencia del FCIO. Sin embargo, dado que se espera que dichas bandas sean de baja intensidad y que la zona entre 1050 y 1040 cm^{-1} se encuentra ocupada por las intensas absorciones del modo νCF del *syn*-FC(O)SSCl, no puede descartarse por completo esta posibilidad.

De acuerdo a la bibliografía consultada, el radical ClO^* se observó en matriz de Ar a 850 cm^{-1} como resultado de la fotólisis del Cl_2O .²⁶ Las absorciones débiles observadas a $853,6/851,5\text{ cm}^{-1}$ podrían ser debidas a esta especie, pero la evidencia experimental no es concluyente al respecto y la cinética de estas bandas no concuerda con la absorción observada a $1526,3\text{ cm}^{-1}$.

Finalmente, la deconvolución e integración de las señales presentes en la zona entre 778 y 758 cm^{-1} , indican que las bandas centradas en $763,1$ y $758,3\text{ cm}^{-1}$ tienen el mismo comportamiento que la banda antisimétrica del CS_2 . Por lo tanto, estas señales podrían ser asignadas a un complejo entre las especies CS_2 y ClF . Estos elementos se muestran en las Figuras 4.15 y 4.16.

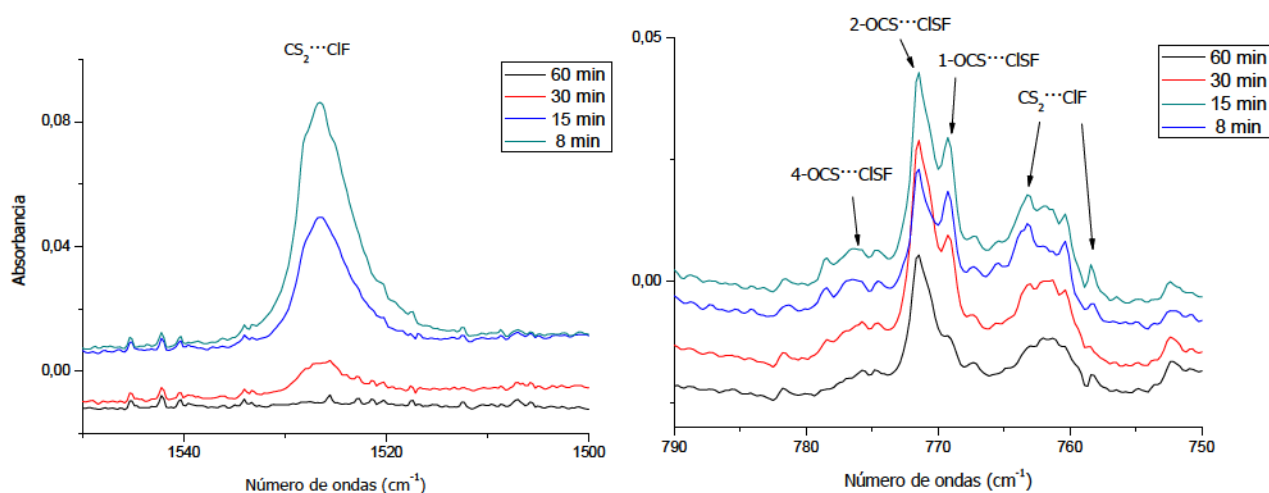


Figura 4.15. Espectros FTIR de una matriz de Ar conteniendo FC(O)SSCI luego de 8, 15, 30 y 60 minutos de irradiación, en la región de 1550 a 1500 cm^{-1} (derecha) y 790 a 750 cm^{-1} (izquierda).

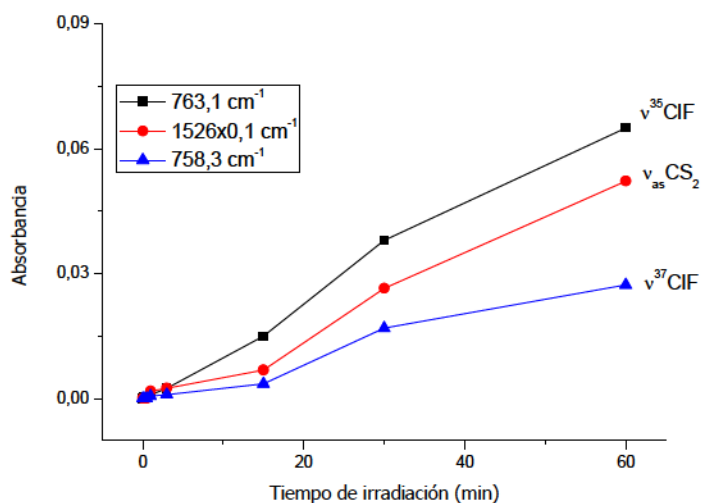


Figura 4.16. Intensidad en función del tiempo de irradiación de las bandas asignadas a un complejo entre CS_2 y ClF en los espectros IR de una matriz de Ar conteniendo FC(O)SSCI en la proporción 0,5:500.

Existen resultados publicados por la Dra. Rosana Romano y colaboradores donde se han reportados complejos entre CS₂ y distintas moléculas dihalógenas (Cl₂, Br₂, BrCl, ICl y IBr).²⁷ En todos ellos se hallaron desplazamientos hacia el azul de la banda correspondiente al estiramiento antisimétrico del CS₂ [$\nu_{as}CS_2$ (complejo) < $\nu_{as}CS_2$ (monómero)] y se encontró que los complejos estables exhiben geometrías angulares, con ángulos cercanos a 90°.

A partir de esta comparación, se buscaron teóricamente los complejos que pueden formarse entre CS₂ y ClF, se halló una sola representación posible mediante cálculos de DFT utilizando la aproximación B3LYP/6-311+G*, como puede verse en la Figura 4.17. Esta estructura presenta una geometría angular y tiene una energía de estabilización orbital inusualmente alta, $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = -9,81$ kcal/mol, producto de una interacción entre un orbital no enlazante del átomo de S y un orbital σ antienlazante de la molécula de ClF. Se encontraron también dos estructuras lineales y una segunda estructura angular (donde la interacción se da a través del átomo de flúor del ClF), pero los cálculos arrojaron valores de frecuencias imaginarias, por lo que no fueron consideradas.

Por lo anteriormente expuesto, se arribó a la conclusión de que este complejo de van der Waals podría ser el responsable de las absorciones halladas. En la Tabla 4.10 se exponen los números de ondas calculados y las asignaciones propuestas.

Según estos resultados teóricos, la banda correspondiente a la vibración de la molécula ClF en el complejo molecular debería observarse muy desplazada hacia el azul, $\Delta\nu = -93,4$ cm⁻¹. Sin embargo, se halló que las absorciones experimentales que más respetan la cinética de crecimiento de la banda a 1526,3 cm⁻¹ son aquellas que se encuentran a 763,1/758,3 cm⁻¹. Es decir, con un desplazamiento de $\Delta\nu = -7,1$ cm⁻¹ respecto de la vibración de la molécula de ClF libre observada previamente en matriz de Ar.¹⁷

En principio, esta diferencia entre el cálculo computacional y la experiencia práctica puede deberse a dos factores: Por un lado, el mínimo global en la superficie de energía potencial de un complejo molecular es poco pronunciado (usualmente, menor a 3 Kcal/mol), lo que hace que la optimización de geometrías y cálculos de frecuencias sea sensiblemente más dependiente del método y la base utilizados. Por otra parte, se debe considerar el efecto del sitio de matriz y cualquier otra especie que pueda hallarse en el mismo, además del complejo estudiado (en este caso, un átomo de oxígeno que se genera en la misma reacción de fotólisis).

Es importante resaltar que para la zona del espectro entre 800 y 700 cm⁻¹, las asignaciones realizadas se expresan como una propuesta, basada en la deconvolución de las bandas y la cinética de fotólisis estimada para las mismas, además de la comparación con las predicciones de los cálculos teóricos y estudios experimentales previos llevados a cabo sobre sistemas similares. Dado que es una región muy compleja por la cantidad de absorciones superpuestas, no se pueden confirmar estas

ideas y sería necesario desarrollar otras experiencias para tener una mayor certeza al respecto.

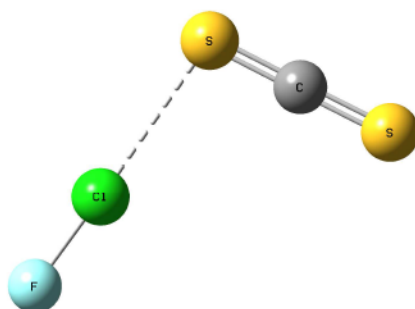


Figura 4.17. Complejo estable entre CS₂ y ClF calculado con la aproximación B3LYP/6-311+G*.

Tabla 4.10. Números de ondas experimentales y calculados para los complejos moleculares entre CS₂ y ClF obtenidos a partir de la fotólisis del FC(O)SSCl aislado en matriz de Ar. Las intensidades se dan entre paréntesis.

CS ₂ ...ClF		Experimental		Asignación
ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹) ^a	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹) ^a	
1547,0 (100)	-6,0	1526,3	-1,2	$\nu_{as}(\text{CS}_2)$
671,8 (<<1)	-1,7	-	-	$\nu_s(\text{CS}_2)$
646,3 (32)	-93,4	763,1 758,3	-7,1	$\nu(\text{ClF})$
403,3 (<1)	+5,4			$\delta_1(\text{CS}_2)$
393,3 (<1)	-4,6			$\delta_2(\text{CS}_2)$

^a $\Delta\nu = \nu_{\text{complejo}} - \nu_{\text{monomero}}$

4.5.4.2. Complejos moleculares

Los complejos moleculares propuestos como productos de fotólisis del FC(O)SSCl fueron examinados en detalle a partir del análisis computacional. Se calcularon las energías de estabilización considerando las correcciones por el error de

superposición de base y los cambios de geometría que sufren los monómeros cuando se forma el complejo. También se realizaron cálculos NBO para analizar las interacciones entre los orbitales intermoleculares en términos del modelo “donor-aceptor”, se evaluaron las energías de interacción orbital, cargas transferidas y los diámetros de penetración de van der Waals. Las frecuencias e intensidades esperadas para la expresión de cada modo vibracional en el espectro infrarrojo, se calcularon con la aproximación B3LYP/6-311+G*.

Para la búsqueda de los complejos estables entre OCS y CISF se efectuaron barridos de energía en función de la distancia intermolecular (tomando la distancia entre el átomo de O del OCS y el átomo de S del CISF para un barrido y la distancia entre el átomo de S del OCS y el átomo de S del CISF para el otro) y de los ángulos posibles entre las dos subunidades (α_{OSCI} , α_{OSF} , α_{SSCI} , α_{SSF}). Los complejos estables encontrados entre las moléculas triatómicas OCS y CISF fueron presentados en la Figura 4.12. Como puede verse, tres de ellos presentan geometrías contenidas en un plano, sólo el complejo 3-OCS...CISF tiene una estructura espacial diferente.

Los espectros teóricos calculados se muestran en la Tabla 4.11. Para comparar los números de ondas de las bandas predichas para cada complejo con las pertenecientes a las subunidades constituyentes, se optimizó la estructura de los monómeros con la misma aproximación utilizada para los complejos y se calcularon sus espectros vibracionales. Estos valores fueron utilizados para calcular los corrimientos teóricos que se registran en las tablas.

Se esperan 12 modos normales para cada uno de los complejos, 7 de los cuales corresponden a cada uno de los monómeros, mientras que los 5 restantes están asociados a modos que involucran a las dos subunidades. Debido a que estos últimos se presentan en la región de baja energía del espectro vibracional, fuera del rango de medida experimental, no serán considerados en la discusión que sigue. Las dos absorciones más intensas reflejan la vibración de los enlaces C=O y S-F. Se observa el desdoblamiento de los modos vibracionales asignados a δOCS , degenerados en la molécula libre, debido a la interacción con la molécula de CISF.

En los complejos 1 y 2, la interacción del átomo de S del OCS con los enlaces S-Cl y S-F produce un desplazamiento de la frecuencia del modo ν_{CO} hacia mayores números de ondas, en $+6,5\text{ cm}^{-1}$ y $+5,0\text{ cm}^{-1}$ respectivamente. Como se muestra en la Tabla 4.12 (donde se presentan las correcciones energéticas, cargas transferidas e interacciones orbitales), estos dos complejos pueden explicarse a través de una interacción orbital importante entre un par libre del átomo de azufre de la molécula de OCS con un orbital σ antienlazante de los enlaces S-Cl o S-F, interacción que fortalece el enlace C=O y debilita el enlace C=S. Por otra parte, existen otras contribuciones que favorecen la configuración en el plano, a través del solapamiento del orbital del enlace $\pi_{\text{C=O}}$ con el σ antienlazante del S-F (complejo 1) y de un par libre del átomo de Cl con el orbital antienlazante $\pi^*_{\text{C=O}}$ (complejo 2).

El complejo 4 presenta similitudes con los complejos 1 y 2, ya que también muestra una geometría plana, resultado de tres interacciones orbitales importantes, dos ocurren desde los pares libres del átomo de oxígeno al orbital σ antienlazante del

enlace S-Cl y la tercera de un par libre del átomo de flúor hacia el orbital π antienlazante del enlace C=S. La transferencia $n_O^{(1)} \rightarrow \sigma_{SCl}^*$, con una energía de interacción orbital estimada en -1,41 Kcal/mol, sería la responsable del desplazamiento en -7,4 cm⁻¹ de la frecuencia correspondiente a la banda carbonílica del OCS.

Tabla 4.11. Números de ondas calculados con la aproximación B3LYP/6311+G* para los distintos complejos estables entre OCS y ClSF. Las intensidades se informan entre paréntesis.

1-OCS...ClSF		2-OCS...ClSF		3-OCS...ClSF		4-OCS...ClSF		Asignación
ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹) ^a	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹) ^a	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹) ^a	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹) ^a	
2122,8 (100)	+6,5	2121,3 (100)	+5,0	2114,4 (100)	-1,9	2108,9 (100)	-7,4	ν (C=O)
870,7 (1)	-5,1	871,3 (1)	-4,5	874,8 (1)	-1,0	881,7 (<1)	+5,9	ν (C=S)
717,1 (12)	-0,1	714,7 (18)	-2,5	717,6 (12)	+0,4	715,2 (10)	-2,1	ν (SF)
510,4 (<1)	-1,1	512,2 (<1)	+0,7	511,0 (<1)	-0,5	515,1 (<1)	+3,6	δ_1 (OCS)
508,2 (<1)	-3,3	508,0 (<1)	-3,5	510,3 (<1)	-1,2	513,2 (<1)	+1,7	δ_2 (OCS)
499,9 (1)	-2,8	500,8 (5)	-1,9	503,1 (7)	+0,4	499,7 (9)	-3,0	ν (SCl)
255,0 (<1)	+1,8	253,1 (<1)	-0,1	252,3 (<1)	-0,9	256,2 (<1)	+3,0	δ (SClF)

$$^a \Delta\nu = \nu_{\text{complejo}} - \nu_{\text{monomero}}$$

El único complejo estable que se encontró con una configuración fuera del plano, es el que se describe con la estructura 3 y representa, a diferencia de los casos anteriores, una estructura donde la interacción orbital más relevante ocurre desde la molécula de ClSF hacia la de OCS, desde un par libre del átomo de azufre al orbital σ antienlazante del enlace C=S. Un dato interesante a tener en cuenta es que para los complejos 2 y 3, se encontró que las energías corregidas dan valores positivos. Este resultado indicaría, en condiciones habituales que los complejos moleculares en cuestión no podrían formarse. Sin embargo, como los monómeros se generan a partir de la fotólisis producida dentro del sitio de matriz, en condiciones particulares y en un espacio acotado, las interacciones entre ellos resultan favorecidas. En la Figura 4.18 se presenta un esquema de las interacciones orbitales descriptas y en la Tabla 4.13 se detallan los parámetros geométricos más significativos.

Tabla 4.12. Energías $\Delta E^{S/Corr}$, ΔE^{CP} y ΔE , correcciones BSSE y GEOM, cargas transferidas (q) y energías de estabilización orbital, calculadas con la aproximación B3LYP/ 6-311+ G*, para los complejos estables hallados entre OCS y CISF.

Complejo molecular	$\Delta E^{S/Corr}$ (kcal/mol)	ΔE^{CP} (kcal/mol)	BSSE (kcal/mol)	GEOM (kcal/mol)	ΔE (kcal/mol)	q (e)	$\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$ (kcal/mol)	Interacción orbital
1- OCS...CISF	-0,45	-0,03	-0,43	+0,01	-0,02	0,0034	-0,62 -0,11	$n_S \rightarrow \sigma_{SCL}^*$ $\pi_{C=O}^* \rightarrow \sigma_{SF}^*$
2- OCS...CISF	-0,33	+0,05	-0,38	+0,01	+0,06	0,0036	-0,90 -0,07	$n_S \rightarrow \sigma_{SF}^*$ $n_{Cl} \rightarrow \pi_{C=O}^*$
3- OCS...CISF	-0,31	+0,10	-0,41	0,00	+0,10	0,0044	-0,21	$n_S \rightarrow \sigma_{C=S}^*$
4- OCS...CISF	-1,31	-0,68	-0,64	+0,02	-0,67	0,0092	-1,41 -0,98 -0,35	$n_O^{(1)} \rightarrow \sigma_{SCL}^*$ $n_O^{(2)} \rightarrow \sigma_{SCL}^*$ $n_F \rightarrow \pi_{C=S}^*$

Tabla 4.13. Parámetros geométricos (distancias en Å, ángulos en grados) para los complejos estables hallados entre OCS y CISF, calculados con la aproximación B3LYP/6-311+G*.

Complejo molecular	α_1^a	α_2^b	r_{eq}	r_{vdw}^c	d_p^d
1-OCS...CISF	100,8	75,0	3,45	3,60	0,15
2-OCS...CISF	100,8	88,8	3,55	3,60	0,05
3-OCS...CISF	101,0	104,3	4,00	3,60	-0,40
4-OCS...CISF	99,1	72,8	2,96	3,32	0,36

^a $\alpha_1 = \alpha_{SCIF}$

^b $\alpha_1 = \alpha_{SSF}$ para el complejo 1, α_{SSCl} para los complejos 2 y 3, α_{OSF} para el complejo 4.

^c Sumatoria de radios de van der Waals, tomados de la referencia 28.

^d distancia de penetración de van der Waals, $d_p = r_{vdw} - r_{eq}$

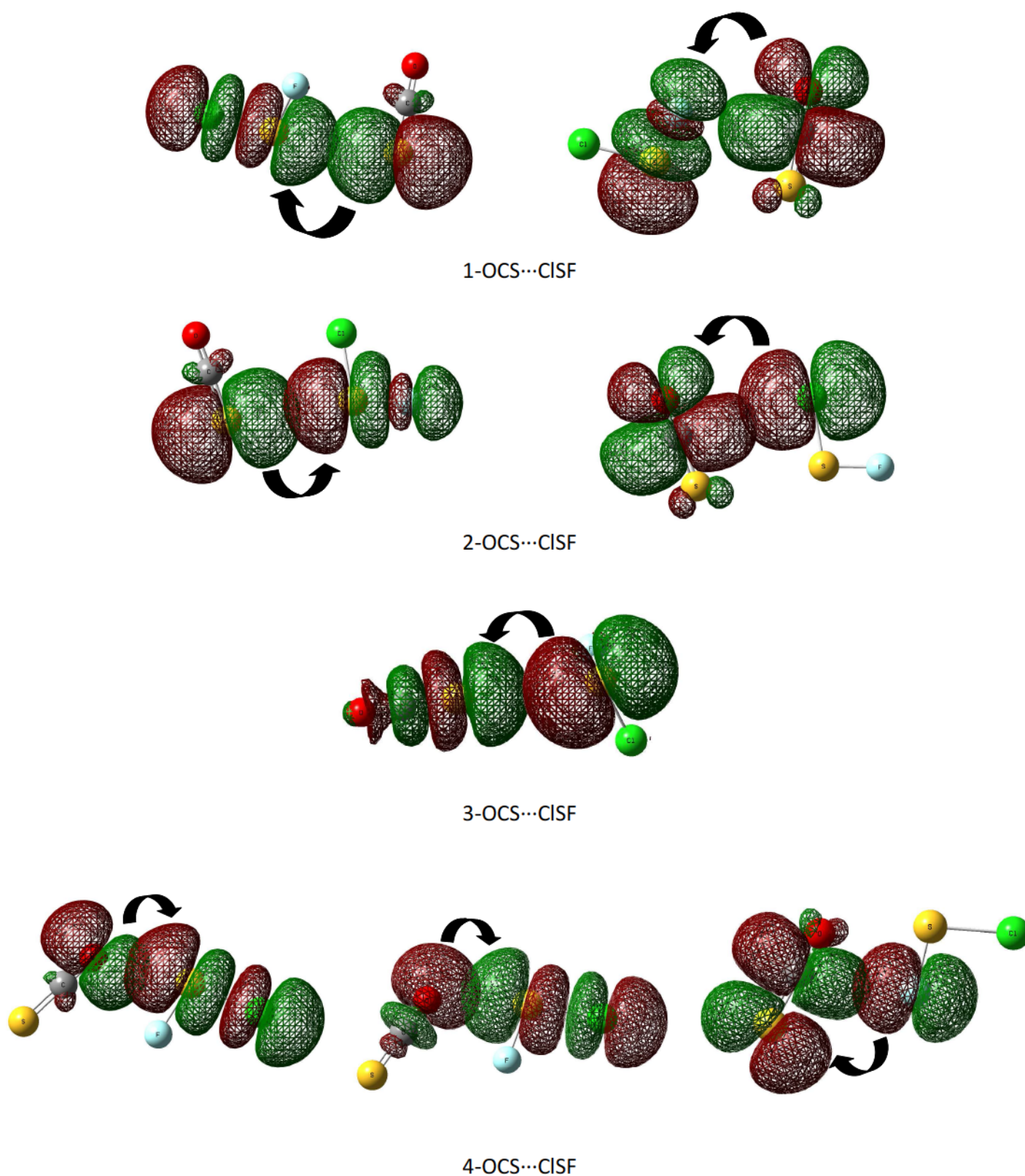


Figura 4.18. Representación esquemática de las interacciones orbitales más importantes para los complejos moleculares entre OCS y CISF, calculadas con B3LYP/6-311+G*.

En el caso de los complejos moleculares entre CO y ClSF, la interacción puede darse tanto a través del átomo de oxígeno como del átomo de carbono del CO. Para buscar los complejos estables se hicieron barridos de energía en función de las distancias C-S y O-S, utilizando como base la geometría angular encontrada anteriormente para los sistemas similares ya estudiados entre CO y moléculas triatómicas como SeX₂ (con X=Cl, F)²⁹ o SF₂,³⁰ discutidos en el Capítulo 3.

Se hallaron cuatro complejos estables formados por una molécula de CO y una de ClSF, cuyas estructuras fueron optimizadas empleando la aproximación B3LYP/6-311+G* (Figura 4.13). También se calcularon frecuencias e intensidades esperadas para la expresión de los modos vibracionales normales en IR, que se listan en la Tabla 4.12. Al igual que para el estudio del sistema entre OCS y ClSF, sólo se presentan en la tabla los modos vibracionales correspondientes a los monómeros, los que involucran a las dos subunidades han sido omitidos por encontrarse fuera del rango de medida experimental.

Tabla 4.12. Números de ondas calculados con la aproximación B3LYP/6311+G* para los distintos complejos estables entre CO y ClSF. La intensidades se informan entre paréntesis.

1-CO...ClSF		2-CO...ClSF		1-OC...ClSF		2-OC...ClSF		Asignación
ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹) ^a	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹) ^a	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹) ^a	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹) ^a	
2205,8 (100)	-5,9	2205,4 (98)	-6,3	2223,0 (75)	+11,3	2220,3 (100)	+8,6	ν (C=O)
718,6 (86)	+1,4	716,6 (100)	-0,6	710,3 (100)	-6,9	713,3 (93)	-3,9	ν (SF)
498,5 (55)	-4,2	501,4 (45)	-1,3	497,4 (38)	-5,3	496,5 (73)	-6,2	ν (S-Cl)
251,8 (3)	-1,4	252,0 (2)	-1,2	251,5 (2)	+1,5	254,7 (4)	+1,5	δ (SClF)

$$^a \Delta\nu = \nu_{\text{complejo}} - \nu_{\text{monomero}}$$

En dos de los complejos propuestos, 1-CO...ClSF y 2-CO...ClSF, la molécula de CO interactúa a través del átomo de oxígeno, resultando en un desplazamiento de la frecuencia de vibración del modo ν CO hacia menores números de ondas en -5,9 y -6,3 cm⁻¹, respectivamente. En el primero de ellos la interacción orbital tiene lugar desde el par de electrones libre del oxígeno al orbital σ antienlazante del enlace S-Cl (Tabla 4.13), generando un corrimiento hacia el rojo de la banda asociada al estiramiento S-Cl (-4,2 cm⁻¹) y hacia el azul para la correspondiente al S-F (+1,4 cm⁻¹). En el complejo 2-CO...ClSF, el par libre del oxígeno solapa con el orbital σ antienlazante del enlace S-F, dando lugar a desplazamientos hacia menores números de ondas para ambas absorciones.

Para los dos complejos donde la molécula de CO interacciona por el átomo de carbono, 1-OC...CISF y 2-OC...CISF, el solapamiento es más efectivo, hecho que se manifiesta en mayores desplazamientos y mayores energías de interacción orbital. Por ejemplo, el valor de $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)*}$ es igual a -1,04 Kcal/mol para el 1-OC...CISF y -1,84 Kcal/mol para el 2-OC...CISF, si se comparan con los otros dos complejos, estas energías son superiores en más de un 70 %. En la Tabla 4.14 y la Figura 4.19 se presentan los parámetros geométricos y la representación esquemática de las interacciones orbitales.

Tabla 4.13. Energías $\Delta E^{S/Corr}$, ΔE^{CP} y ΔE , correcciones BSSE y GEOM, cargas transferidas (q) y energías de estabilización orbital, calculadas con la aproximación B3LYP/ 6-311+ G*, para los complejos estables hallados entre CO y CISF.

Complejo molecular	$\Delta E^{S/Corr}$ (kcal/mol)	ΔE^{CP} (kcal/mol)	BSSE (kcal/mol)	GEOM (kcal/mol)	ΔE (kcal/mol)	q (e)	$\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)*}$ (kcal/mol)	Interacción orbital
1-CO...CISF	-0,55	-0,18	-0,37	0,00	-0,18	0,0014	-0,16	$n_O \rightarrow \sigma_{SCL}^*$
2-CO...CISF	-0,57	-0,26	-0,31	0,00	-0,26	0,0016	-0,29	$n_O \rightarrow \sigma_{SF}^*$
1-OC...CISF	-1,03	-0,60	-0,45	0,02	-0,58	0,0051	-1,04	$n_C \rightarrow \sigma_{SCL}^*$
2-OC...CISF	-1,09	-0,75	-0,36	0,02	-0,73	0,0081	-1,84	$n_C \rightarrow \sigma_{SF}^*$

Tabla 4.14. Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) para los complejos estables hallados entre CO y CISF, calculados con la aproximación B3LYP/6-311+G*.

Complejo molecular	α_1^a	α_2^b	r_{eq}	r_{vdw}^c	d_p^d
1-CO...CISF	100,7	78,8	3,29	3,32	0,03
2-CO...CISF	100,9	89,6	3,28	3,32	0,04
1-OC...CISF	100,4	88,9	3,25	3,50	0,25
2-OC...CISF	100,4	75,5	3,34	3,50	0,16

^a $\alpha_1 = \alpha_{SCIF}$

^b $\alpha_2 = \alpha_{OSF}$ para los complejos CO...CISF y α_{CSF} para los complejos OC...CISF.

^c Sumatoria de radios de van der Waals, tomados de la referencia 28.

^d distancia de penetración de van der Waals, $d_p = r_{vdw} - r_{eq}$

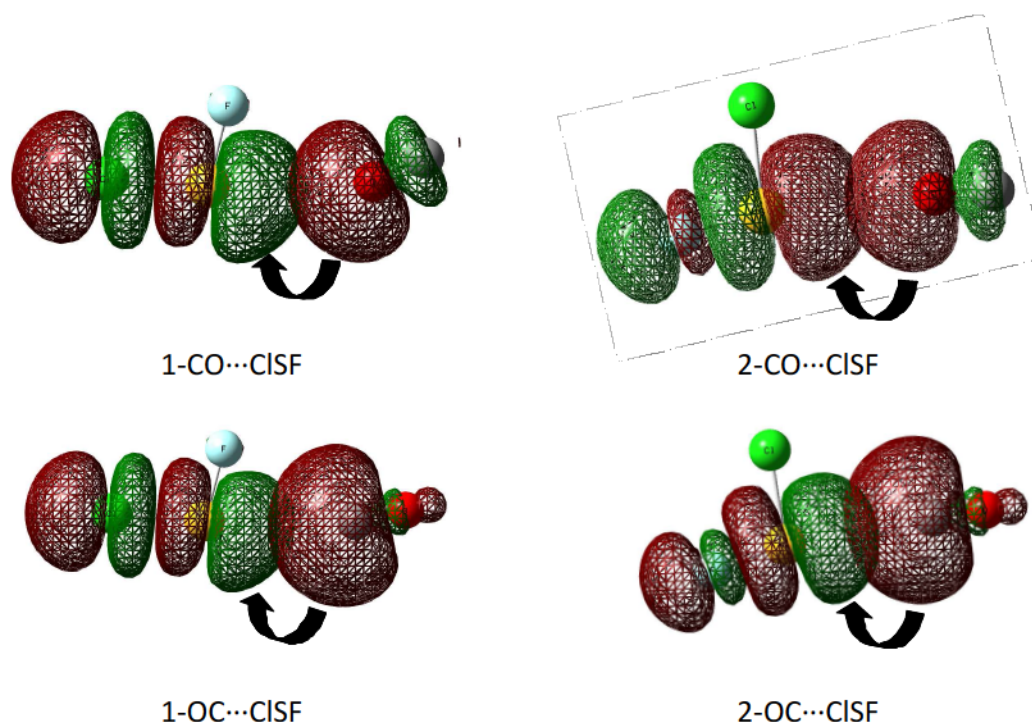


Figura 4.19. Representación esquemática de las interacciones orbitales más importantes para los complejos moleculares entre CO y CISF, calculadas con la aproximación B3LYP/6-311+G*.

Para abordar el estudio teórico de los complejos entre CS₂ y ClF, se realizaron barridos de energía en función de las distancias S-Cl y S-F y del ángulo α SClF. Luego se optimizaron las estructuras halladas en los mínimos. Se encontró sólo un complejo estable entre CS₂ y ClF, como se describió en el ítem anterior. La estructura hallada con la aproximación B3LYP/6-311+G* se fue presentada en la Figura 4.17. Las energías calculadas, la carga transferida y los parámetros geométricos se detallan en la Tabla 4.15.

Este complejo presenta una fuerte interacción entre el par de electrones libres de un átomo de azufre del CS₂ (donor) y el orbital σ antienlazante de la molécula de ClF (aceptor). La representación esquemática de este solapamiento puede verse en la Figura 4.20. Este hecho se refleja, por ejemplo en los altos valores de carga transferida y energía de estabilización orbital. En congruencia con estas observaciones se encuentra que el complejo formado es 1,86 kcal/mol más estable que los monómeros por separado.

Tabla 4.15. Energía $\Delta E^{S/Corr}$, ΔE^{CP} y ΔE , correcciones BSSE y GEOM, carga transferida (q), energía de estabilización orbital y parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) calculados con la aproximación B3LYP/ 6-311+ G* para el complejo $CS_2 \cdots ClF$.

$\Delta E^{S/Corr}$ (kcal/mol)	ΔE^{CP} (kcal/mol)	BSSE (kcal/mol)	GEOM (kcal/mol)	ΔE (kcal/mol)	q (e)	$\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$ (kcal/mol)	Interacción orbital
-2,18	-2,21	-0,31	0,35	-1,86	0,0896	-9,81	$n_S \rightarrow \sigma_{ClF}^*$
α^a	r_{eq}	r_{vdw}^b	d_p^c	^a (SCIF) ^b Sumatoria de radios de van der Waals, tomados de la referencia 28. ^c distancia de penetración de van der Waals, $d_p = r_{vdw} - r_{eq}$			
102,7	3,10	3,55	0,45				

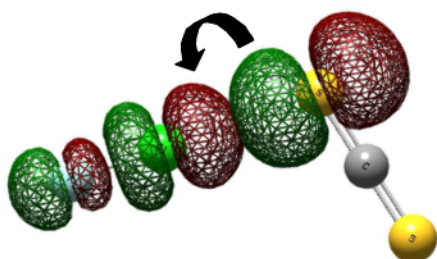


Figura 4.20. Representación esquemática de la interacción orbital más importante para el complejo molecular $CS_2 \cdots ClF$, calculada con la aproximación B3LYP/6-311 +G*.

4.6. Conclusiones

En el presente capítulo se ha obtenido el nuevo disulfuro FC(O)SSCl, a partir de una reacción en cinco etapas. Esta ruta de síntesis optimizada, si bien requiere bastante trabajo, presenta algunas ventajas. Por un lado, se usan reactivos sencillos y de bajo costo, lo que otorga cierta independencia al proceso. Por otra parte, las diferentes etapas pueden modificarse con facilidad para diseñar la obtención de otros

compuestos, ya sean de la familia de los xantógenos (como las sustancias investigadas en el Capítulo 2) como otros derivados halogenados y pseudohalogenados. El compuesto fue caracterizado por espectrometría de masas, FTIR en fase gaseosa y FTRaman en fase líquida. Es un líquido amarillo, cristalino, muy sensible a la humedad y al aire.

El estudio teórico de los conformeros estables demuestra una preponderancia del conformero *syn-gauche* a temperatura ambiente mayor a un 80 % con respecto al segundo conformero estable, *anti-gauche*. Para la forma *syn-gauche* del ClC(O)SSCI, en cambio, se calcula una población relativa superior al 95 % a 25 °C. Esta predicción está de acuerdo con los resultados obtenidos a partir del análisis de los espectros vibracionales en fase gaseosa, líquida y aislado en matriz de Ar del FC(O)SSCI presentados en este trabajo, en los que se detectan ambos conformeros. Las poblaciones relativas estimadas a partir de los espectros FTIR experimentales (fase gaseosa y matriz de Ar) son 84 % para el conformero *syn-gauche* y 16 % para el *anti-gauche*. La mayor estabilidad de la forma anti para los compuestos fluorados se relaciona con el efecto anomérico,³¹ las interacciones entre pares libres electrónicos del átomo de azufre y el orbital antienlazante σ^*_{C-F} se encuentran muy favorecidas por la electronegatividad del átomo de flúor.

Desde el punto de vista del análisis espectroscópico, estructural y conformacional resultó interesante la comparación de las frecuencias observadas en las mismas condiciones para otros compuestos de tipo FC(O)SSR, registrados en la bibliografía. Se focalizó la comparación en las bandas más intensas, $\nu(C-F)$ y $\nu(C=O)$, que se presentan en la Tabla 4.16. Para todos estos compuestos se encontró que la conformación más estable para la estructura FC(O)SS- es la forma *syn-gauche*. Puede verse en la tabla que las frecuencias a las que se encuentran las bandas correspondientes a $\nu C=O$ ($\nu C=O$) y $\nu C-F$ varían muy poco para la conformación más estable ($< 6\text{ cm}^{-1}$ para aquellas moléculas donde el grupo en cuestión se encuentra unido a grupos electronegativos). En cambio, la diferencia es mayor cuando se trata de los mismos modos vibracionales para el conformero *anti-gauche*. La frecuencia a la que se observa la banda carbonílica aumenta cuando R es un átomo o grupo de átomos muy electronegativos. Es menor en el caso del FC(O)SSCH₃, donde R es un grupo dador de electrones. También se puede percibir una importante variación entre los valores de fase gaseosa y fase líquida, particularmente en las frecuencias asociadas al modo $\nu C-F$.

En el espectro FTIR en fase gaseosa se observa la banda tipo B muy característica del estiramiento C=O de la conformación *syn* para compuestos de estructura XC(O)SY. Este formato se observa tanto en las moléculas planas (por ejemplo, FC(O)SCI o ClC(O)SCI) como en aquellas que adoptan una estructura espacial fuera del plano, como ocurre en el caso del FC(O)SSCH₃. Todas estas moléculas presentan las características geométricas que las clasifica como trompos asimétricos.

Con respecto al estudio fotoquímico de la matriz de Ar conteniendo FC(O)SSCI resultó muy enriquecedor, la secuencia de reacciones propuesta se resume en la Figura 4.21.

Tabla 4.16. Números de ondas (en cm^{-1}) para las absorciones ν (C=O) (FC=O) y ν (C-F) observados en FTIR en fase gaseosa, Raman en fase líquida y FTIR en matriz de Ar para compuestos con estructura molecular FC(O)SSR.

Compuesto	ν (C=O) (FC=O)			ν (C-F)		
	FTIR (gas)	Matriz	Raman (líquido)	FTIR (gas)	Matriz	Raman (líquido)
FC(O)SSCH ₃ ^a						
<i>syn</i>	1836 1829	1824 1822 1819	1808	1055 1050 1045	1044	
<i>anti</i>	1786 1776	1770	1768	1082 1074	1073	
FC(O)SSC(O)CF ₃ ^b	1849	1840	1836	1062	1064 1059 1054	1050
FC(O)SSC(O)F ^c						
<i>syn</i>	1849 1845	1841	1840	1056 1052 1049	1051	1064
<i>anti</i>	1790	1814	1812	1098		
FC(O)SSCF ₃ ^d						
<i>syn</i>	1854		1834	1051		1037
<i>anti</i>	1824		1793	1090		
FC(O)SSCl						
<i>syn</i>	1855 1849	1845,3 1842,9	1830	1053	1051,2 1048,0 1044,7	1103
<i>anti</i>	1820 1814	1822,9 1819,4	1802	1092	1087,8 1086,2	1146

^a Referencia 11, ^b Referencia 31, ^c Referencia 9, ^d Referencia 7.

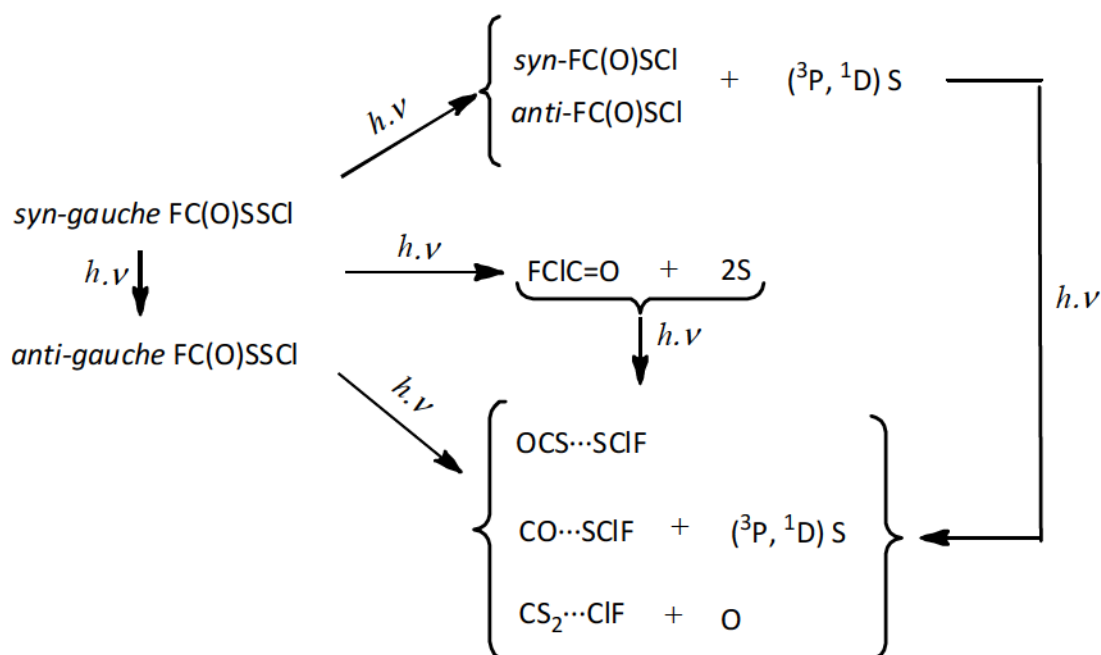


Figura 4.21. Esquema de la evolución fotoquímica del FC(O)SSCl en una matriz de Ar en la proporción 0,5:500 torr.

4.7. Referencias

- ¹ a) G. I. Cárdenas-Jirón, C. Cárdenas-Lailhacar, A. Toro-Labbé, *Theoretical analysis of the internal rotation, molecular structures and electronic properties of the XSSX series of molecules (X=H,F,Cl)*, J. Mol. Struct. THEOCHEM, 1993, 282 (1-2), p. 113-122. b) G. I. Cárdenas-Jirón, C. Cárdenas-Lailhacar, A. Toro-Labbé, *On the rotational isomerism of one rotor molecules. A comparative study of the HSSH and HXNX (X=O, S) series of molecules*, J. Mol. Struct. THEOCHEM, 1990, 210, p. 279-289. c) G. I. Cárdenas-Jirón, A. Toro-Labbé, *Fragment chemistry of the hydrogen thioperoxide molecule: energy, chemical potential and hardness*, J. Mol. Struct. THEOCHEM, 1997, 390 (1-3), p. 79-89. d) J. Bergés, G. Richards, A. Rauk, C. Honée-Levin, *QM/MM study of electron addition on protein disulfide bonds*, Chem. Phys. Lett., 2006, 421 (1-3), p. 63-67. e) J. Bergés, G. Richards, A. Rauk, C. Honée-Levin, *Proton distribution in one-electron reduced thioredoxin modulated by aspartate 30: A QM/MM study*, Chem. Phys. Lett., 2008, 454 (1-3), p. 118-123. f) J. J. Grabowski, L. Zhang, *Dimethyl disulfide: anion-molecule reactions in the gas phase at 300 K*, J. Am. Chem. Soc., 1989, 111(4), p. 1193-1203.
- ² G. Barany, A. W. Mott, *Chemistry of Bis(alkoxycarbonyl)polysulfanes and related compounds*, J. Org. Chem., 1984, 49, p. 1043-1051.
- ³ Y. A. Tobón, M. V. Cozzarín, W. G. Wang, M. F. Ge, C. O. Della Védova, R. M. Romano, *Vibrational and Valence Photoelectron spectroscopies, matrix photochemistry, and conformational studies of ClC(O)SSCl*, J. Phys. Chem. A, 2011, 115, p. 10203-10210.
- ⁴ M. H. Jones, J. T. Woodcock, *Preparation, ultraviolet spectrophotometric determination, and aqueous decomposition of alkyl xanthic anhydrides*, Anal. Chim. Acta, 1987, 193, p. 41-50.

-
- ⁵ K. Tanaka, *The cyanide-ion cleavage of organic disulfides*, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 1972, 50 (4), p. 433-440.
- ⁶ Y. A. Tobón Correa, *Estudio vibracional, conformacional y teórico de moléculas sulfenilcarbonílicas, sulfeniltiocarbonílicas y relacionada*, Tesis Doctoral, Fac. Cs. Exactas, UNLP, 2008.
- ⁷ A. Hermann, S. E. Ulic, C. O. Della Védova, H. G. Mack, H. Oberhammer, *Vibrational spectra and structures of halogencarbonyl alkyl disulfanes XC(O)SSR with X=F, Cl and R=CF₃, CH₃*, J. Fluor. Chem., 2001, 112 (2), p. 297-305.
- ⁸ S. E. Ulic, P. J. Aymonino, C. O. Della Védova, *Conformational properties of carbonylsulphenyl compounds: Vibrational study of bis(chlorocarbonyl) disulphide, ClC(O)SSC(O)Cl*, J. Raman Spect., 1991, 22 (11), p. 675-678.
- ⁹ S. E. Ulic, C. O. Della Védova, P. J. Aymonino, *Infrared and Raman spectra of bis(fluorocarbonyl) disulphide, [FC(O)]₂S₂*, J. Raman Spect., 1989, 20 (10), p. 655-662.
- ¹⁰ W. A. Seth-Paul, *Classical and modern procedures for calculating PR separations of symmetrical and asymmetrical top molecules*, J. Mol. Struct., 1969, 3, p. 403-417.
- ¹¹ C. O. Della Védova, *On the transferability of the conformation in FC(O)S-containing compounds: conformation and properties of methylfluorocarbonyl disulphide FC(O)SSCH₃*, Spectrochim. Acta, 1991, 47 A (11), p. 1619-1626.
- ¹² C. O. Della Védova, *Vibrational spectra of trifluoromethylthiosulphenyl chloride, CF₃SSCl*, J. Raman Spectr., 1989, 20(5), p. 279-282.
- ¹³ L. Schriver, O. Abdelaoui, A. Schriver, *Atmospheric Cryochemistry: Oxygen atom reaction with the fluorocarbon freon 11 in matrices. FTIR spectra of isolated COFCl and COFCl:Cl₂ complex in solid argon*, J. Phys. Chem., 1992, 96, p. 8069-8073.
- ¹⁴ C. O. Della Védova, E. H. Cutin, E. L. Varetti, A. H. Jubert, P. J. Aymonino, *Rotational isomerism in Fluorocarbonylsulphenyl chloride, FC(O)SCl*, Can. J. Anal. Sci. Spectr., 1984, 29, p. 130-133.
- ¹⁵ H. Willner, *Das infrarotspektrum von matrixisoliertem SFCl*, Z. Naturforsch., 1984, 39b, p. 314-316.
- ¹⁶ F.D. Verderame, E. R. Nixon, *Infrared spectra of crystalline and matrix-isolated carbonyl sulfide*, J. Chem. Phys., 1966, 44, p. 43-49.
- ¹⁷ A. L. Picone, C. O. Della Védova, H. Willner, A. J. Downs, R. M. Romano, *Experimental and theoretical characterization of molecular complexes formed between OCS and XY molecules (X, Y= F, Cl and Br) and their role in photochemical matrix reactions*, Phys. Chem. Chem. Phys., 2010, 12, p. 563-571.
- ¹⁸ R. M. Romano, A. J. Downs, *Matrix-isolated van der Waals complexes formed between CO and dihalogen molecules, XY with X,Y: Cl, Br or I*, J. Phys. Chem. A, 2003, 107, p. 5298-5305.
- ¹⁹ P. García, H. Willner, H. Oberhammer, J. S. Francisco, *The matrix- isolated molecular complexes CO/XF (X=Cl, Br, I) and the molecular structure of FC(O)Br*, J. Chem. Phys., 2004, 121 (23), p. 11900-11906.
- ²⁰ A. Givan, A. Loewenschuss, K.D. Bier, H. J. Jodl, *The fundamental vibrations of CS₂ as probes of matrix effects in matrix isolation spectroscopy*, Chem. Phys., 1986, 106 (1), p. 151-159.
- ²¹ M. Bahou, Y. C. Lee, Y. P. Lee, *Production and IR absorption of cyclic CS₂ in solid argon*, 2000, 122 (4), p. 661-667.
-

- ²² L. Andrews, *Argon matrix raman spectra of oxygen difluoride and the oxygen fluoride free radical*, J. Chem. Phys., 1972, 57 (1), p. 51-55.
- ²³ A. Arkell, R. R. Reinhard, L. P. Larson, *Matrix infrared studies of OF compounds. I. The OF radical*, J. Am. Chem. Soc., 1965, 87 (5), p. 1016-1020.
- ²⁴ L. Andrews, F.K. Chi, A. Arkell, *Matrix infrared spectrum and vibrational analysis of the chlorosyl fluoride intermediate*, J. Am. Chem. Soc., 1974, 96 (7), p. 1997-2000.
- ²⁵ H. S. P. Müller, *Infrared spectroscopy and molecular properties of chlorosyl fluoride, FClO*, Chem. Phys. Lett., 1999, 314, p. 396-402.
- ²⁶ F. K. Chi, L. Andrews, *Argon matrix raman spectra of Cl₂O and its photolysis products ClO and ClClO. Infrared matrix spectra of ClO and (ClO)₂*, J. Phys. Chem., 1973, 77 (26), p. 3062-3067.
- ²⁷ R. M. Romano, A. L. Picone, A. J. Downs, *Matrix isolated van der Waals complexes formed between CS₂ and dihalogen molecules XY, where XY= Cl₂, Br₂, BrCl, ICl, or IBr*, J. Phys. Chem. A, 2006, 110, p. 12129-12135.
- ²⁸ A. Bondi, *van der Waals volumes and radii*, J. Phys. Chem., 1964, 68 (3), p. 441-451.
- ²⁹ A. L. Picone, *Formación y estudio de complejos moleculares de van der Waals*, Tesis Doctoral, Fac. Cs. Exactas, UNLP, 2008.
- ³⁰ M. V. Cozzarín, R. M. Romano, H. Willner, C. O. Della Védova, *Matrix isolation of the elusive Fluorocarbonylsulfonyl fluoride molecule, FC(O)SF*, J. Phys. Chem. A, 2013, 117 (5), p. 855-862.
- ³¹ M. F. Erben, *Preparación y estudio de propiedades moleculares de compuestos covalentes en los estados electrónicos fundamental e iónico*, Tesis Doctoral, Fac. de Ciencias Exactas, UNLP, 2005.
-

Capítulo 5

Espectroscopia Fotoelectrónica *ClC(O)SSCl y FC(O)SSCl*



Dibujo: Irupé Llerena Cozzarín

Capítulo 5

Espectroscopia Fotoelectrónica

ClC(O)SSCl y FC(O)SSCl

5.1. Introducción.....	219
5.2. ClC(O)SSCl	220
5.3. FC(O)SSCl	224
5.4. Cationes radicales ClC(O)SSCl ⁺ • y FC(O)SSCl ⁺ •	228
5.5. Conclusiones.....	229
5.6. Referencias	230

5.1. Introducción

La espectroscopia fotoelectrónica (PES, photoelectron spectroscopy) es una técnica espectroscópica de ionización en la que la muestra se irradia con radiación electromagnética de suficiente energía como para arrancar un electrón del átomo o molécula. La energía excedente se convierte en energía cinética del electrón eyectado. Cuando se utilizan fotones de energía entre 10 y 45 eV se arrancan los electrones de los orbitales moleculares de valencia. Por este motivo, la técnica en este caso se denomina UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) ya que la radiación utilizada está en la zona del ultravioleta.¹

Esta técnica aporta valiosa información sobre la naturaleza electrónica de la materia y se basa en la Ley del Efecto Fotoeléctrico de Einstein

$$E_c = h\nu - I$$

donde I es el potencial de ionización o la energía de enlace de un electrón en un átomo o molécula. Si se utiliza luz monocromática, de energía $h\nu$, y se mide con precisión la energía cinética del electrón expulsado E_c , la energía de enlace puede ser determinada con mucha exactitud.

Además del primer potencial de ionización, se pueden determinar las energías de enlace de orbitales atómicos y moleculares. Según el Teorema de Koopmans,^{2,3} la energía necesaria para arrancar un electrón de un orbital molecular dado es aproximadamente igual a la energía orbital de Hartree-Fock del orbital molecular. Teniendo en cuenta esta aproximación, los potenciales experimentales pueden igualarse con autovalores teóricos calculados empleando la teoría de los orbitales moleculares. El espectro fotoelectrónico proporciona, entonces, una determinación directa de las energías de los orbitales moleculares y una descripción experimental de los niveles electrónicos.

Las dos moléculas analizadas con esta técnica son ClC(O)SSCl y FC(O)SSCl, de las cuales ya fueron estudiadas en detalle sus propiedades conformacionales y vibracionales. En este capítulo se presenta una investigación sobre su estructura electrónica realizada mediante los espectros fotoelectrónicos medidos y cálculos computacionales.

Generalmente, para moléculas pequeñas que contienen el grupo -SC(O)- el primer potencial de ionización corresponde al par libre formalmente localizado sobre el átomo de azufre ($n_\pi(S)$), valor correspondiente al orbital ocupado de mayor energía (HOMO). Dado que ya se encuentran disponibles en bibliografía los estudios realizados sobre orbitales moleculares de otros compuestos sulfenilcarbonílicos con sustituyentes halógenos y alquílicos, resulta de mucho interés la comparación entre los resultados hallados para estos casos y los del presente capítulo. Como ejemplo, se pueden citar

los estudios realizados sobre las moléculas ClC(O)SCI ,⁴ ClC(O)SCH_3 ,⁵ FC(O)SCI , FC(O)SSCH_3 , FC(O)SSSC(O)F .⁶

Los espectros fotoelectrónicos del ClC(O)SSCI y FC(O)SSCI que se presentarán y discutirán en este capítulo fueron medidos por la Dra. Rosana M. Romano y el Dr. Carlos O. Della Védova, en el Instituto de Química de la Academia China de Ciencias, ICCAS, Beijing, dirigido por el Prof. Mao-Fa Ge. El equipo utilizado ha sido descrito en la sección 1.9 del Capítulo 1.

5.2. ClC(O)SSCI

El espectro fotoelectrónico del ClC(O)SSCI , medido entre 7 y 20 eV, se muestra en la Figura 5.1. Para la asignación de las señales, se realizaron cálculos computacionales con el programa Gaussian 03 y se deconvolucionó el espectro en 8 picos individuales, como puede apreciarse en la Figura 5.2. Las energías de ionización medidas en los máximos de los picos deconvolucionados, se resumen en la Tabla 5.1.

Como se observa en la Figura 5.2, el espectro fotoelectrónico del compuesto está claramente dividido en cuatro regiones. La primera banda cercana a 10,20 eV, se puede interpretar como el solapamiento de dos picos, uno centrado en 10,10 eV y otro en 10,25 eV, ambos asociados a orbitales moleculares ubicados sobre los átomos de azufre. Esta asignación coincide con reportes previos de espectros fotoelectrónicos de otros disulfuros, para los cuales las primeras energías de ionización también fueron asignadas al par libre 3p más externo de los átomos de azufre. Por ejemplo, las dos primeras energías verticales de ionización para el $\text{CF}_3\text{C(O)OSSOC(O)CF}_3$ se registran a 10,81 y 10,97 eV, asignadas a los orbitales p más externos de los átomos de azufre,⁷ y para el $\text{CH}_3\text{C(O)OSSOC(O)CH}_3$ las bandas fueron observadas a 9,83 y 9,95 eV.⁸

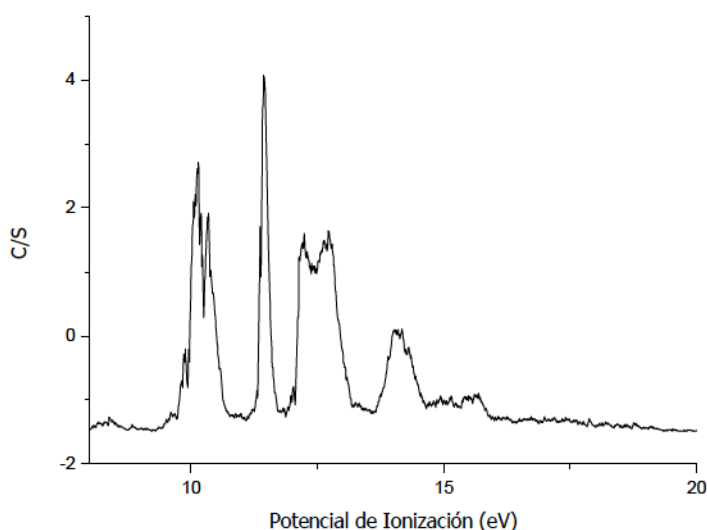


Figura 5.1.
Espectro fotoelectrónico
(PES) del ClC(O)SSCI .

La segunda banda en el espectro, que se observa a 11,40 eV, presenta las características típicas (angosta y aguda) de la ionización de un orbital esencialmente no enlazante. De acuerdo a lo que predicen los cálculos teóricos, esta banda se asigna a la ionización producida desde el orbital no enlazante del átomo de oxígeno. Esto concuerda con la propuesta para el espectro fotoelectrónico del ClC(O)SCI,⁴ a 11,32 eV.

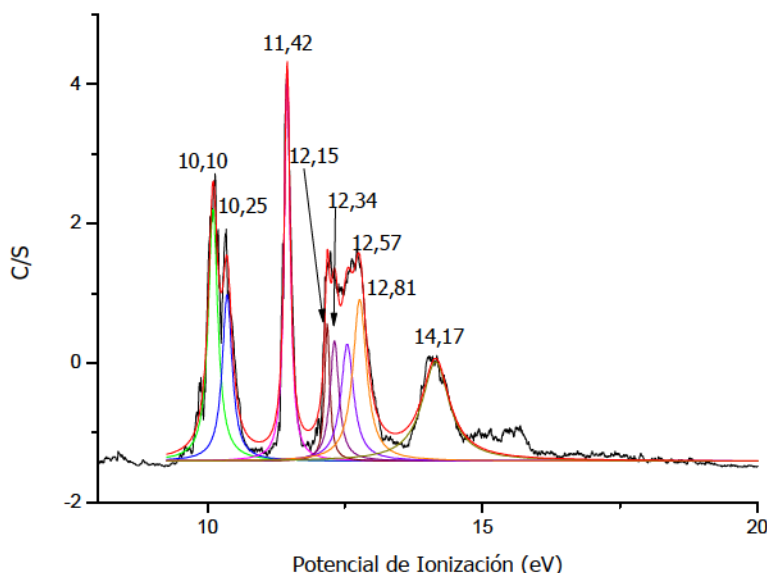


Figura 5.2. Espectro fotoelectrónico (PES) del ClC(O)SSCl deconvolucionado con el programa OriginPro 8.

El tercer grupo de bandas, localizado entre 12 y 13 eV, fue asignado a la ionización sobre los átomos de cloro. De acuerdo con las predicciones teóricas, en esta región se esperan cuatro señales diferentes que surgen de ionizaciones producidas sobre electrones ubicados en orbitales $n\sigma$ y $n\pi$ de cada uno de los átomos de cloro de la molécula.

Luego de la deconvolución del espectro, se identifican bandas a 12,17, 12,35, 12,57 y 12,82 eV, que fueron asignadas a $n\pi\text{Cl}$ (Cl-S-S), $n\pi\text{Cl}$ (Cl-C=O), $n\sigma\text{Cl}$ (Cl-C=O) y $n\sigma\text{Cl}$ (Cl-S-S), respectivamente, siguiendo la tendencia que indican los cálculos computacionales. Estos valores también concuerdan con las energías de ionización verticales que ya se han informado con anterioridad para electrones ubicados en átomos de cloro para el compuesto ClC(O)SCI.

Sin embargo, es interesante comparar el orden de las energías de ionización entre ambas moléculas, ClC(O)SCI y ClC(O)SSCl. Para el ClC(O)SCI se encuentra que $n\pi\text{Cl}$ (Cl-C=O) < $n\sigma\text{Cl}$ (Cl-C=O) < $n\pi\text{Cl}$ (Cl-S) < $n\sigma\text{Cl}$ (Cl-S), mientras que para el disulfuro la secuencia resulta $n\pi\text{Cl}$ (Cl-S-S) < $n\pi\text{Cl}$ (Cl-C=O) < $n\sigma\text{Cl}$ (Cl-C=O) < $n\sigma\text{Cl}$ (Cl-S-S). Se puede inferir a partir de estos datos que la ionización de electrones formalmente localizados en el orbital π del átomo de Cl enlazado al átomo de S requiere menos energía en el

CIC(O)SSCl que en el CIC(O)SCI. Este efecto podría estar relacionado con el hecho de que la molécula de CIC(O)SCI es plana, mientras que la de CIC(O)SSCl no.

La última banda del espectro, visible a 14,17 eV, fue asignada al orbital $\pi_{C=O}$, ya que este valor resulta coherente con la energía de ionización calculada teóricamente y con las observaciones realizadas previamente para compuestos similares. En el caso del CIC(O)SCI, la energía de ionización experimental correspondiente al orbital $\pi_{C=O}$ es de 14,51 eV.

Se realizaron cálculos computacionales con el programa Gaussian 03 bajo Windows, utilizando las aproximaciones OVGF/6-31+G* y OVGF/aug-cc-pVDZ. El método conocido como cálculo de las funciones de Green (OVGF por su nombre en inglés) permite realizar una buena correlación con los datos experimentales obtenidos. Estudios previos realizados sobre moléculas similares han demostrado una excelente concordancia en la predicción de los potenciales de ionización. Si bien se realizó el análisis con dos clases de funciones base, los resultados no muestran una mejora sustancial al emplear la base aug-cc-pVDZ en la predicción de los valores de energía, respecto de la base 6-31+G*. De todas maneras, se exponen todos los resultados obtenidos para las energías de ionización asociadas a los últimos 8 orbitales ocupados de los dos compuestos estudiados, como puede verse en las Tablas 5.1 y 5.2.

Tabla 5.1. Energías de ionización para el CIC(O)SSCl experimentales y calculadas con las aproximaciones OVGF/6-31+G* y OVGF/aug-cc-pVDZ

Potencial de Ionización (eV)	OVGF/aug-cc-pVDZ	OVGF/6-31+G*	Orbital Molecular	Descripción
10,10 ^a	10,11	9,96	40	$n_{\pi}S$ (S-C)
10,25 ^a	10,92	10,80	39	$n_{\pi}S$ (S-Cl)
11,42	11,78	11,61	38	n_oO
12,15 ^a	12,04	11,96	37	$n_{\pi}Cl$ (Cl-S-S)
12,34 ^a	12,53	12,36	36	$n_{\pi}Cl$ (Cl-C=O)
12,57 ^a	12,57	12,39	35	n_oCl (Cl-C=O)
12,81 ^a	13,27	13,10	34	n_oCl (Cl-S-S)
14,17	14,05	13,88	33	$\pi_{C=O}$

^a Valor obtenido de la deconvolución del espectro fotoelectrónico (ver Figura 6.2)

Como ya se explicó en el Capítulo 4, se ha establecido previamente que de las dos estructuras de mínima energía potencial que presenta el ClC(O)SSCl , *syn-gauche* y *anti-gauche*, la forma más estable *syn-gauche* se presenta en un porcentaje poblacional superior al 95% a temperatura ambiente.⁹ Por otra parte, la resolución espectral experimental de los equipos utilizados en espectroscopia fotoelectrónica (de 0,03 eV) no permite, en la mayoría de los casos, detectar equilibrios conformacionales. Por lo tanto, se realizaron los cálculos teóricos basados en el conformero más estable, partiendo de una geometría optimizada con el nivel de aproximación B3LYP/6-31+G*. En la Figura 5.2.1 se presentan los esquemas de los 8 orbitales moleculares de mayor energía calculados para el *syn-gauche* ClC(O)SSCl .

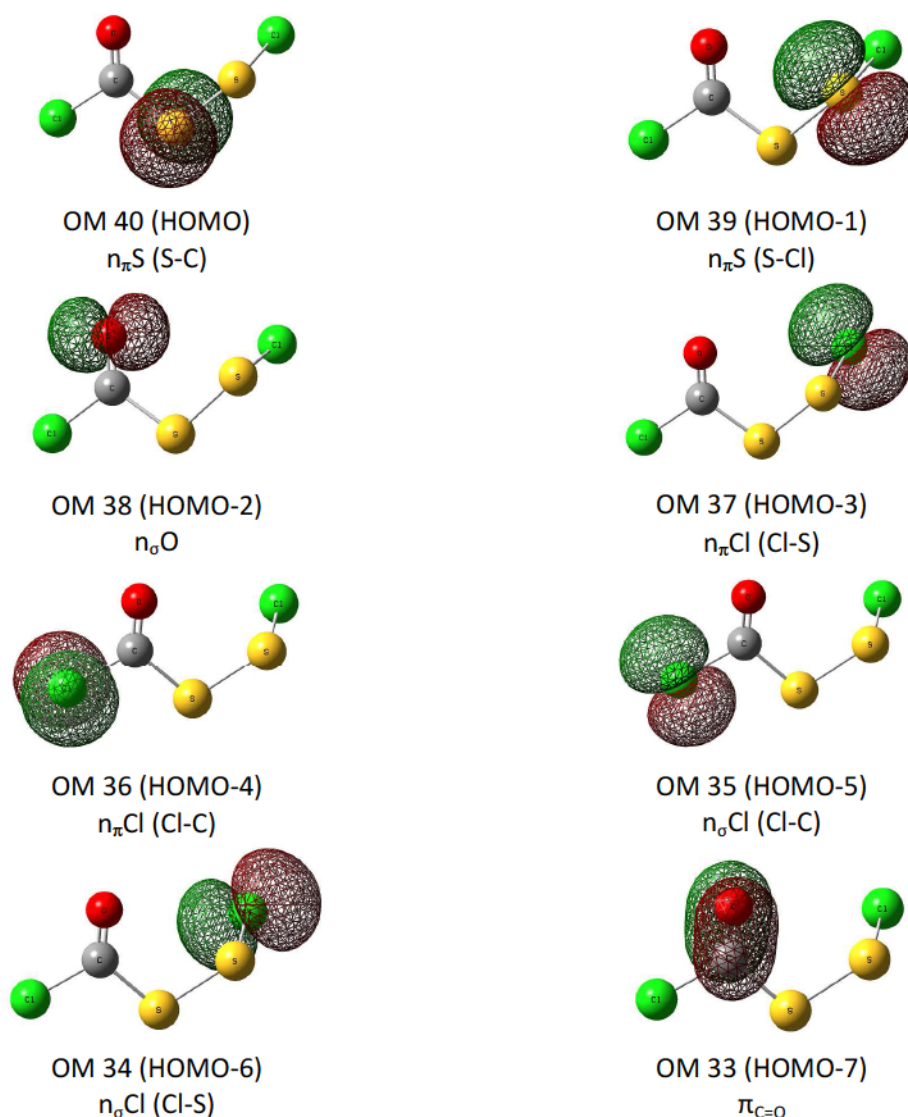


Figura 5.4. Representación esquemática y asignación aproximada de los 8 orbitales moleculares ocupados de mayor energía del conformero *syn-gauche* del ClC(O)SSCl calculados con la aproximación OVGF/6-31+G*.

5.3. FC(O)SSCl

El espectro fotoelectrónico del FC(O)SSCl, medido entre 7 y 20 eV, se muestra en la Figura 5.3. Para proponer las asignación de las bandas detectadas en el mismo, se siguió un procedimiento similar al que se describió en la sección anterior. Se compararon los potenciales de ionización extraídos del espectro experimental con las energías calculadas utilizando el programa Gaussian 03 y los valores ya reportados en bibliografía sobre compuestos análogos. Las energías de ionización halladas y las asignaciones propuestas se presentan en la Tabla 5.2.

En una primera inspección del espectro fotoelectrónico, se pueden apreciar dos zonas claramente diferenciadas. La primera de ellas entre 10 y 11 eV, donde se observa una banda muy aguda asociada al primer potencial de ionización, a 10,14 eV, que fue asignada al par de electrones libres del átomo de azufre enlazado al carbono en base a la predicción de los valores calculados y a la comparación con espectros conocidos de moléculas de fórmula general FC(O)X. Por ejemplo, para el FC(O)SCl, el valor del primer potencial se registró a 10,7 eV, también asignado al orbital $n_{\pi}S$.⁶

En la segunda zona se halla una importante concentración de bandas superpuestas. Esta característica dificultó la interpretación de las restantes señales. Con la asistencia de los cálculos computacionales se logró establecer una propuesta para la asignación de las mismas que se presenta en la Tabla 5.2.

Primeramente, a 11,03 eV se registra una banda aguda que se asignó al orbital no enlazante asociado al segundo átomo de azufre (S-Cl). La separación entre las energías de los dos orbitales $n_{\pi}S$ resulta, a partir de esta propuesta, de 0,98 eV, una diferencia considerablemente mayor a la observada para otros disulfuros. Este valor es consistente con los valores teóricos calculados con los dos niveles de aproximación utilizados, de 0,92 y 0,84 eV. En el ClC(O)SSCl ambos potenciales se diferencian en 0,15 eV.

A 11,83 eV se observa la banda que se propone asignar al orbital no enlazante del átomo de oxígeno, n_oO . En general, para disulfuros del tipo XC(O)SS- se ha encontrado anteriormente que el tercer potencial corresponde a la ionización de electrones localizados en orbitales no enlazantes del oxígeno.

Luego se proponen las dos asignaciones siguientes correspondientes a los orbitales del átomo de cloro, $n_{\pi}Cl$ y n_oCl a 12,53 y 13,13 eV, respectivamente. Por último, a 13,85 eV se propone la asignación de la banda correspondiente al orbital π antienlazante del C=O. Nuevamente, estas asignaciones son consecuentes con valores previamente reportados en compuestos análogos. Finalmente, entre 14 y 16 eV se observan señales de muy baja intensidad, que pueden ser originadas por la ionización de electrones localizados en los orbitales no enlazantes del átomo de flúor, pero la resolución del espectro no permite proponer asignaciones en esta zona.

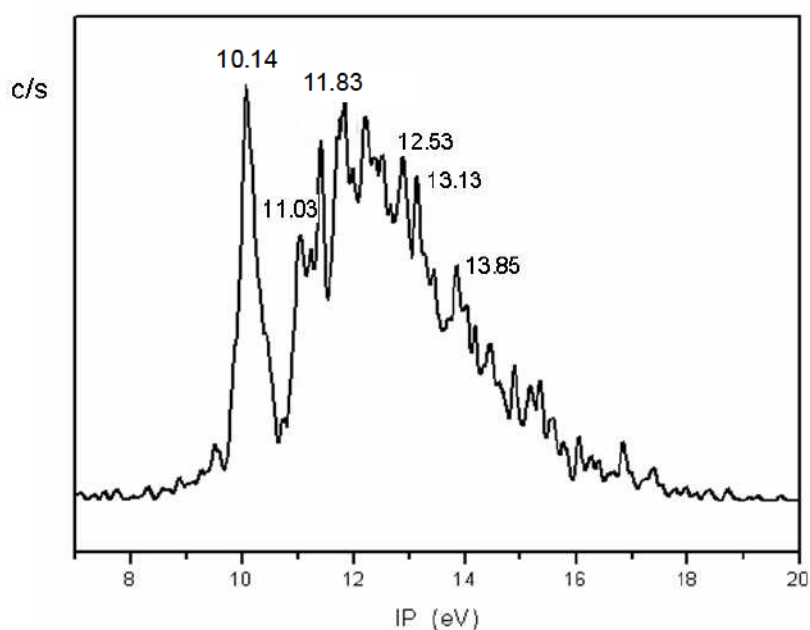


Figura 5.3. Espectro fotoelectrónico (PES) del FC(O)SSCl

Tabla 5.2. Energías de ionización para el FC(O)SSCl experimentales y calculadas con las aproximaciones OVGF/6-31+G* y OVGF/aug-cc-pVDZ (E_v).

Potencial de Ionización (eV)	E_v (eV) aug-cc-pVDZ	E_v (eV) 6-31+G*	Orbital Molecular	Descripción
10,14	10,16	10,11	36	$n_{\pi}S$ (S-C)
11,03	11,08	10,95	35	$n_{\pi}S$ (S-Cl)
11,83	12,01	11,81	34	n_oO
12,53	12,73	12,61	33	$n_{\pi}Cl$
13,13	13,43	13,18	32	n_oCl
13,85	14,33	14,03	31	$\pi_{C=O}$
	14,99	14,90	30	$n_{\pi}F$
	15,35	15,26	29	n_oF

Con respecto al solapamiento de bandas en la segunda región del espectro, se encontraron dos posibles explicaciones. Por un lado, según las energías calculadas, se predice que a partir del tercer potencial de ionización los valores serán muy cercanos entre sí, este podría ser un motivo por el cual las señales no llegan a resolverse en esa zona. Por otra parte, se investigó la geometría adoptada por el catión radical $\text{FC(O)SSCl}^{+\bullet}$ en su estado fundamental, considerando la posibilidad de que un cambio en la estructura del catión respecto de la molécula neutra pueda repercutir en los potenciales de ionización experimentales. Este tema se discutirá en la siguiente sección.

Con fines comparativos se construyó la Tabla 5.3, donde se muestran valores experimentales de potenciales de ionización de sustancias similares. Como se puede ver, se observa un aumento del primer potencial de ionización a medida que aumenta la electronegatividad de los sustituyentes y, al contrario, una disminución del mismo cuando las moléculas estudiadas poseen sustituyentes dadores de electrones, como es el caso del FC(O)SSCH_3 . Los compuestos disulfuros registran potenciales menores para los orbitales ocupados de mayor energía que sus correspondientes monosulfuros, como se puede ver en la tabla para las especies ClC(O)SSCl , ClC(O)SCI , FC(O)SSCl y FC(O)SCI . Esto puede deberse a que la configuración en el plano de las moléculas ClC(O)SCI y FC(O)SCI genera la posibilidad de interacción entre los orbitales $\pi_{\text{C=O}}$ y $n_{\pi}\text{Cl}/n_{\pi}\text{F}$, lo que da lugar a una estabilización neta para estos casos. Las estructuras fuera del plano para el ClC(O)SSCl y FC(O)SSCl no permiten este solapamiento o no resulta tan efectivo.

También se calcularon teóricamente las energías de ionización vertical utilizando las aproximaciones OVGF/6-31+G^* y OVGF/aug-cc-pVDZ , los valores se presentan en la Tabla 5.2 y la representación esquemática de los orbitales moleculares ocupados de mayor energía para el *syn-gauche* FC(O)SSCl puede encontrarse en la Figura 5.5.

Tabla 5.3. Comparación entre potenciales de ionización experimentales (en eV) de electrones asignados a orbitales $n\text{S}$, $n\text{O}$, $n\text{F}$ y $\pi_{\text{C=O}}$ de diferentes compuestos sulfenilcarbonílicos.

Compuesto	$n_{\pi}\text{S}(1)$	$n_{\pi}\text{S}(2)$	$n_{\pi}\text{O},$ $n_{\sigma}\text{O}$	$\pi_{\text{C=O}}$	Referencia
FC(O)SCI	10,7		12,1	14,9	6
ClC(O)SCI	10,36		11,32	14,51	4
$\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$	9,84		10,74	12,35	10
$\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$	10,18		11,37	12,46	10
FC(O)SSCH_3	9,0	9,3	11,3	-	6
ClC(O)SSCl	10,10	10,25	11,42	14,17	Este trabajo
FC(O)SSCl	10,14	11,03	11,83	13,85	Este trabajo

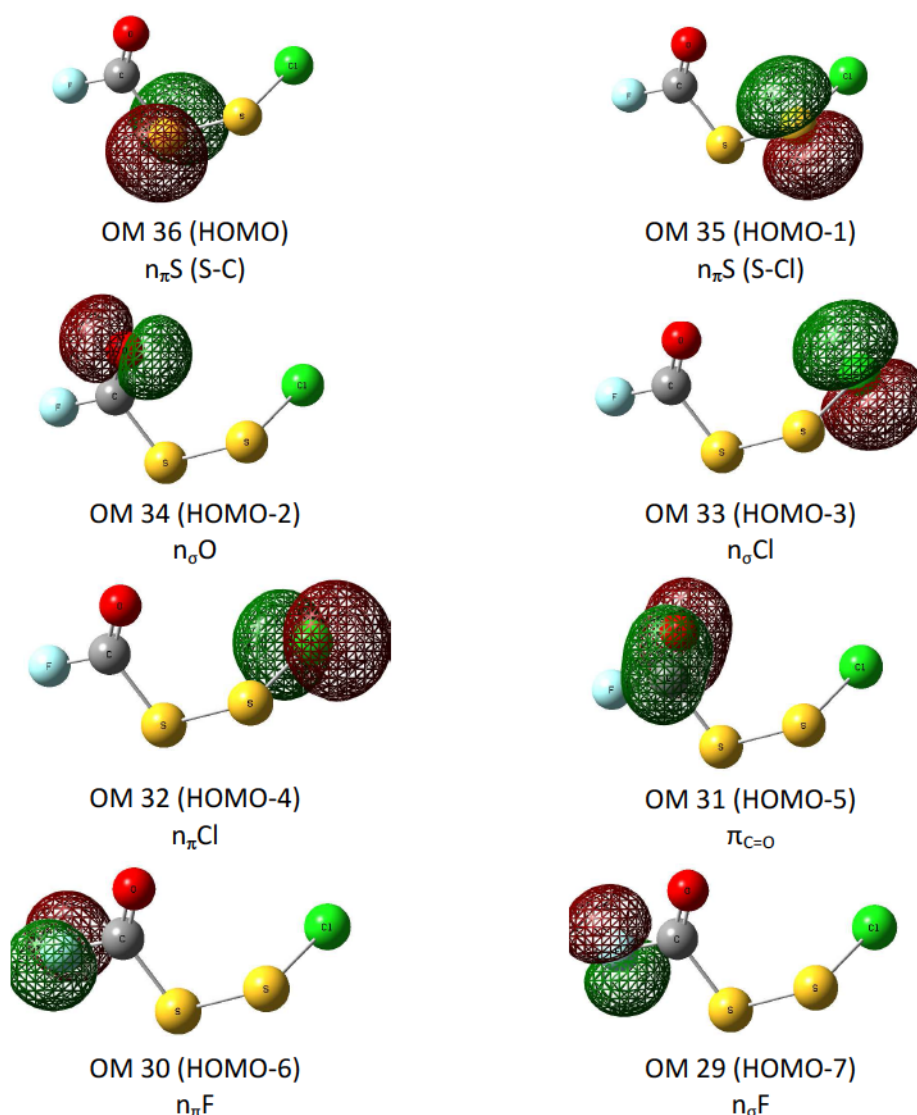


Figura 5.5. Representación esquemática y asignación aproximada de los 8 orbitales moleculares ocupados de mayor energía del conformero *syn-gauche* del FC(O)SSCl

Dado que la resolución espectral del equipo utilizado es del orden de 0,03 eV, no resulta esperable la detección de distintos conformeros utilizando espectroscopia fotoelectrónica, como ya se mencionó anteriormente. A pesar de ello, como los dos conformeros más estables del FC(O)SSCl se presentan en poblaciones relativas de 84 % y 16 % en los espectros experimentales en fase gaseosa (como se vio en el capítulo anterior), se evaluó la posibilidad de que este hecho pudiera, de alguna manera, verse reflejado, en los espectros fotoelectrónico. Además, recientemente se ha logrado una interpretación más adecuada de los espectros experimentales al tener en consideración la presencia de equilibrios conformacionales.^{11,12} Sin embargo, los cálculos llevados a cabo con la aproximación OVGF/aug-cc-pVDZ predicen una diferencia de 0,04 eV para la primer energía de ionización entre los conformeros *syn-*

gauche y *anti-gauche* del FC(O)SSCl, lo que indica que se encuentra en el límite de resolución del equipo. Por lo tanto, no se espera que se logren diferenciar los potenciales de ambos confórmeros en el espectro experimental obtenido.

5.4. Cationes radicales ClC(O)SSCl⁺ y FC(O)SSCl⁺

A partir de las observaciones realizadas sobre el espectro experimental del FC(O)SSCl, se decidió estudiar con mayor detalle los cationes radicales FC(O)SSCl⁺ y ClC(O)SSCl⁺, es decir, los cationes que se forman luego de la ionización. En estudios previos se ha encontrado que la naturaleza del catión radical formado resulta determinante en la forma de las bandas observadas en los espectros fotoelectrónicos. Para ejemplificar se pueden citar algunos casos que presentan similitudes con las dos moléculas tratadas en este capítulo. En el caso de los disulfuros simétricos, se ha verificado en numerosas oportunidades el desdoblamiento de la banda ubicada a menor energía, asociada a los pares de electrones libres de ambos átomos de azufre. Esta situación se ha reportado en moléculas como CH₃SSCH₃,¹³ CF₃SSCF₃,¹⁴ CF₃C(O)OSSOC(O)CF₃,⁷ CH₃C(O)OSSOC(O)CH₃,⁸ donde el desdoblamiento observado en el espectro podría ser explicado a partir del abrupto cambio conformacional que sufre la molécula al ionizarse.

En el caso del espectro del FC(O)SSCl resulta esperable la presencia de dos bandas diferenciadas para los orbitales correspondientes a los electrones libres de los dos átomos de azufre, ya que no es una molécula simétrica y de hecho, los cálculos teóricos predicen una diferencia de casi 1 eV entre ambos potenciales de ionización. Sin embargo, llama la atención que en la segunda región del espectro fotoelectrónico, se encuentran bandas poco diferenciadas en la región donde las energías son superiores a 12 eV. También es posible que este hecho pueda tener relación con la estructura del catión formado luego de la primera ionización. Un antecedente similar se encontró para el espectro fotoelectrónico del compuesto FC(O)SSCH₃,⁶ donde también se observaron bandas solapadas por encima de 12,4 eV y no se lograron discriminar los valores de los potenciales de ionización. En el caso del FC(O)SSCH₃ se halló que la conformación del estado fundamental del catión cambiaba drásticamente el ángulo de torsión C-S-S-C con respecto al valor de la molécula neutra. Este elemento fue evaluado como una posible explicación de la falta de estructura encontrada en el espectro luego de que ocurre el primer proceso de ionización.

Por estos motivos surgió el interés de investigar ciertos aspectos de los cationes FC(O)SSCl⁺ y ClC(O)SSCl⁺. Se estudió la geometría espacial del estado fundamental y las cargas atómicas (según Mulliken y un análisis de población NBO) de los cationes formados. Luego, se compararon los resultados con los mismos cálculos realizados para las formas moleculares. En la Tabla 5.4 se muestran las diferencias en las cargas atómicas evaluadas con UB3LYP/6-311+G*. A partir de estos datos, se espera una distribución de la carga deslocalizada sobre toda la molécula, con fracciones de carga más importantes sobre los átomos de azufre y cloro.

Las geometrías de las especies catiónicas se optimizaron con las aproximaciones UB3LYP/6-311+G* y UMP2/6-311+G* y se hallaron cambios estructurales relevantes en el caso del FC(O)SSCl. Fundamentalmente, la modificación del ángulo diedro $\tau(\text{C-S-S-Cl})$ de 87,7 ° (UB3LYP) y 83,7 ° (UMP2) en la molécula neutra a 39,9 ° y 32,7 ° en el catión. Se puede decir que prácticamente se pierde la conformación *gauche*. Para el ángulo de torsión $\tau(\text{O=C-S-S})$ los resultados de ambos métodos difieren ligeramente, UB3LYP predice un cambio de 2,9 a -5,0 ° al formarse el catión, mientras que con UMP2 se espera que varíe de 4,4 a -16,0 °. Los mismos cálculos realizados sobre el compuesto ClC(O)SSCl muestran cambios menos importantes. La modificación más significativa es la disminución del ángulo $\tau(\text{C-S-S-Cl})$ en un 40% aproximadamente.

Tabla 5.4. Diferencias en las cargas atómicas de Mulliken y según análisis de población NBO entre la molécula neutra y el catión radical calculadas con la aproximación B3LYP/6-311+G*. (Carga atómica total= +1)

	Cl(1)/F ^a	C	O	S(1) ^a	S(2) ^a	Cl(2) ^a
ClC(O)SSCl						
$\Delta q_{\text{Mulliken}}^b$	0,263	0,002	0,069	0,190	0,141	0,335
Δq_{NBO}^b	0,130	-0,141	0,293	0,101	0,345	0,272
FC(O)SSCl						
$\Delta q_{\text{Mulliken}}^b$	0,056	0,010	0,087	0,165	0,362	0,320
Δq_{NBO}^b	0,218	-0,312	0,301	0,138	0,364	0,291

^a Cl(1), S(1) = enlazados al átomo de carbono. Cl(2)= enlazado al átomo de azufre.

^b $\Delta q = q_{\text{catión}} - q_{\text{molécula neutra}}$

5.5. Conclusiones

En el presente capítulo se realiza un estudio sobre los orbitales de valencia de los disulfuros ClC(O)SSCl y FC(O)SSCl. Se analizaron sus espectros fotoelectrónicos y se compararon con las energías de ionización calculadas. Los primeros potenciales de ionización para ambos compuestos se registran a 10,10 y 10,14 eV, respectivamente, y corresponden a la ionización de electrones originalmente localizados en orbitales no enlazantes de los átomos de azufre. En general, se ha encontrado que el orbital

ocupado de mayor energía coincide con el par de electrones libres del átomo de azufre unido al grupo C=O para los compuestos sulfenilcarbonílicos halogenados. También se observa que $n_{\pi}S(S-C)_{ClC(O)SSCl} < n_{\pi}S(S-C)_{FC(O)SSCl}$, es decir, el potencial de ionización aumenta con la electronegatividad de los sustituyentes.

En general, la banda correspondiente al primer potencial se ha registrado como una banda desdoblada para el caso de los disulfuros, aún aquellos que son simétricos, debido a la interacción entre los pares libres de los dos átomos de azufre adyacentes, mostrando una clara dependencia del ángulo diedro. En estudios anteriores se ha encontrado una explicación que relaciona este resultado con la geometría propuesta para el catión radical formado luego de ionizar el primer electrón. Para el $ClC(O)SSCl$ y el $FC(O)SSCl$ se encuentran separaciones de 0,15 eV y 0,98 eV entre ambos potenciales. A partir de estos elementos se optimizó la geometría de los cationes radicales $ClC(O)SSCl^{+\bullet}$ y $FC(O)SSCl^{+\bullet}$ y se encontró que para el segundo caso las modificaciones estructurales entre los estados fundamentales de la especie neutra y el catión son relevantes. También éste puede ser uno de los factores por los cuales las señales que se encuentran en la zona de mayor energía en el espectro fotoelectrónico no lleguen a resolverse. Sin embargo, dada la información extraída de los cálculos computacionales, se espera que en esta región del espectro las diferencias entre las energías de ionización sean reducidas. Es posible que los dos factores contribuyan al resultado observado.

5.6. Referencias

¹ S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*, Springer, 2010.

² T. Koopmans, *Über die zuordnung von wellenfunktionen und eigenwerten zu den einzelnen elektronen eines atoms*, Physica, 1934, 1, p. 104-113.

³ R. Manne, T. Aberg, *Koopmans' Theorem for inner-shell ionization*, Chem. Phys. Let., 1970, 7(2), p. 282-284.

⁴ M. Geronés, M. F. Erben, R.M. Romano, C. O. Della Védova, L. Yao, M. F. Ge, *HeI Photoelectron spectra and valence synchrotron photoionization for $XC(O)SCl$ ($X=F, Cl$) compounds*, J. Phys. Chem. A, 2008, 112, p. 2228-2234.

⁵ M. Geronés, M. F. Erben, M. F. Ge, R. L. Cavasso Filho, R. M. Romano, C. O. Della Védova, *Study of the photodissociation process of $ClC(O)SCH_3$ using both synchrotron radiation and HeI photoelectron spectroscopy in the valence region*, J. Phys. Chem. A, 2010, 114, p. 8049-8055.

⁶ M. F. Erben, C. O. Della Védova, *Dramatic changes in geometry after ionization: Experimental and theoretical studies on the electronic properties of fluorocarbonyl (mono-, di-, and tri-) sulfur compounds*, Inorg. Chem., 2002, 41, p. 3740-3748.

⁷ X. Zeng, M. F. Ge, Z. Sun, D. Wang, *Bis(Trifluoroaceto) disulfide ($CF_3C(O)OSSOC(O)CF_3$): A HeI Photoelectron spectroscopy and theoretical study*, J. Phys. Chem. A, 2006, 110 (17), p. 5685-5691.

- ⁸ L. Du, L. Yao, M. Ge, *HeI photoelectron spectroscopy and theoretical investigation on diaceto disulfide* $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OSSOC}(\text{O})\text{CH}_3$, *J. Phys. Chem. A*, 2007, 111, p. 11787-11792.
- ⁹ Y. A. Tobón, M. V. Cozzarín, W. G. Wang, M. F. Ge, C. O. Della Védova, R. M. Romano, *Vibrational and Valence Photoelectron spectroscopies, matrix photochemistry, and conformational studies of* $\text{ClC}(\text{O})\text{SSCl}$, *J. Phys. Chem. A*, 2011, 115, p. 10203-10210.
- ¹⁰ L. S. Rodríguez Pirani, *Síntesis y estructura electrónica y molecular de compuestos inorgánicos del tipo representativos*, Tesis Doctoral, Fac. de Ciencias Exactas, UNLP, 2013.
- ¹¹ M. S. Deleuze, W. N. Pang, A. Salam, R. C. Shang, *Probing Molecular conformations with electron momentum spectroscopy: The case of n-butane*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123 (17), p. 4049-4061.
- ¹² F. Morini, S. Knippenberg, M. S. Deleuze, B. Hajgató, *Quantum chemical study of conformational fingerprints in the photoelectron spectra and (e, 2e) electron momentum distributions of n-hexane*, *J. Phys. Chem. A*, 2010, 114 (12), p. 4400-4417.
- ¹³ K. Kimura, K. Osatune, *Photoelectron spectroscopy study of skew compounds. III. N,N-Dimethylhydrazine, dimethyl peroxide, and dimethyl disulfide*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1975, 48 (9), p. 2421-2427.
- ¹⁴ W. R. Cullen, D. C. Frost, D. A. Vroom, *Ionization potentials of some sulfur compounds*, *Inorg. Chem.*, 1969, 8 (8), p. 1803-1805.

Conclusiones generales



Dibujo: Irupé, Nicolás y Anahí Llerena Cozzarín

El estudio de compuestos calcogenilcarbonílicos abarca una química muy rica y de características muy variables. Las moléculas más simples del tipo $XC(W)ZY$ son aquellas en las que X e Y son átomos, es decir, moléculas pentaatómicas.

Al reemplazar por átomos de halógenos estos dos sustituyentes se encuentra que las especies resultantes muestran algunas propiedades bastante disímiles. Por ejemplo, el cloruro de clorocarbonilsulfenilo $ClC(O)SCl^{1,2}$ o el cloruro de fluorocarbonilsulfenilo $FC(O)SCl^3$ son sustancias térmicamente estables, muy utilizadas en síntesis química de laboratorio. En cambio, la especie $FC(O)SF$ no se había logrado obtener por vías de síntesis convencionales y se aisló por primera vez en matriz de Ar,⁴ una técnica muy útil para el estudio de especies inestables.

Estas moléculas presentan estructura plana, y coexisten dos confórmeros en equilibrio, dependiendo de la orientación del doble enlace $C=W$ con respecto al enlace $Z-Y$. Invariablemente, la forma *syn* presenta mayor estabilidad que el confórmero *anti*. La mayor estabilidad de la conformación plana ha encontrado su explicación en la bibliografía a través de la interacción de resonancia entre el par de electrones libres localizado sobre el átomo Z y el orbital $\pi^*_{C=W}$.^{5,6} La preferencia por la forma *syn* puede explicarse por el efecto anomérico, que resulta más importante cuanto mayor sea la disponibilidad del par libre y más efectivo el solapamiento. Los sustituyentes dadores de electrones potencian el efecto, mientras que aquellos que tienen tendencia a atraer electrones (más electronegativos) lo reducen.

A medida que aumenta el número de átomos constituyentes de la molécula, el análisis se torna más complejo y no puede reducirse a estos efectos solamente. Sin embargo, pese a que se pierde la estructura plana y aumentan el número de consideraciones a tener en cuenta, es común que siga predominando la preferencia por una conformación donde el ángulo de torsión $\tau(W=C-Z-Y)$ es cercano a 0° , como resultado de un balance entre el efecto anomérico y las repulsiones debidas a efectos estéricos.

En el **Capítulo 2** se han estudiado dos compuestos referenciados en la bibliografía por sus numerosas aplicaciones industriales, los formiatos de xantógenos. Aplicaciones que van desde procesos utilizados en minería y metalurgia hasta el campo de las ciencias biológicas. Sin embargo, estas sustancias habían sido ignoradas desde el punto de vista de sus propiedades estructurales y vibracionales. En este caso se trabajó con los etanoatos $(CH_3)_2CHOC(S)SC(O)OCH_2CH_3$ y $CH_3OC(S)SC(O)OCH_2CH_3$. En estas especies, si bien presentan los grupos $-C(S)S-$, $-C(O)S-$, $-C(O)O-$ y $-C(S)O-$, el análisis de estos grupos funcionales dentro de estos compuestos debe llevarse a cabo de una manera más generalizada, dado el tamaño de las moléculas y su complejidad.

Se encontraron seis confórmeros estables que fueron agrupados de a pares según se adoptara la forma *anti* o *gauche* del ángulo diedro $\tau[C-O-CH_2-CH_3]$. Esta

clasificación se realizó en base al análisis de las frecuencias calculadas, considerando que no podían resolverse espectroscópicamente. Consecuentemente, se registran en los espectros de ambos compuestos tres bandas carbonílicas, que fueron asignadas a los tres pares de confórmeros. Sin embargo, se encontró que el modo fundamental ν_{C-O} [$O-(C=O)$] permite diferenciar el confórmero I del confórmero II. Por ejemplo, para las formas I y II del etanoato de isopropilxantógeno, se observa una separación de hasta 38 cm^{-1} en el espectro IR como consecuencia del cambio en el valor del ángulo de torsión $\tau[C-O-CH_2-CH_3]$ de 178° a 86° . La diferencia se hace visible en el espectro, además, por ser una de las absorciones de mayor intensidad. Esta observación conduce a la interesante discusión en torno a aquellos modos vibracionales que actúan como “sensores” de la conformación. En este caso, se llega a verificar aún en fase condensada.

Otro aspecto importante respecto del análisis espectroscópico es evaluar el efecto reflejado en los modos fundamentales al variar los sustituyentes alquilícos en estas moléculas. Para ello, se compararon los etanoatos estudiados con el $(CH_3)_2CHOC(S)SC(O)OCH_3$.⁷ Se seleccionaron las absorciones IR asignadas a las vibraciones más intensas del confórmero más estable de cada compuesto. En principio, se observa que el modo ν_{C-O} [$O-(C=O)$] varía muy poco ($\Delta\nu=4\text{ cm}^{-1}$) entre una molécula y otra, en contraste con lo que se verificó para los distintos confórmeros de una misma especie. Otro corrimiento más evidente es el del modo normal $\nu_{C=S}$, donde se observa un enlace $C=S$ aparentemente más fuerte para el etanoato de metilxantógeno que para los otros dos. El efecto contrario se ve en la vibración asignada al estiramiento del enlace simple $C-O$ unido al grupo tiocarbonilo, pero en menor medida. El modo $\nu_{C=O}$ se ve, como era de esperar, más afectado por el sustituyente unido directamente al grupo carbonilo, pero también parece sufrir un efecto debido del sustituyente unido al otro extremo de la molécula, es decir, el grupo alquilo enlazado al tiocarbonilo ($C=S$).

Sin embargo, las propiedades físicas y químicas de los compuestos xantógenos varían de manera evidente con los distintos sustituyentes. Los compuestos que contienen el resto isopropílico resultan mucho más estables a la humedad y las altas temperaturas, además de poseer una presión de vapor mucho más baja a temperatura ambiente.

En el caso del tiocarbonato ácido de etilo, $CH_3CH_2OC(O)SH$, no se encontraron datos experimentales en la bibliografía. Se lo identificó por espectrometría de masas y se analizaron la absorciones más intensas del espectro IR en fase líquida y en matriz de Ar. A partir del análisis teórico, se hallaron dos confórmeros estables, *syn-gauche* y *anti-gauche*. Nuevamente, se encuentra que el modo fundamental más sensible al cambio conformacional es el estiramiento del enlace simple $C-O$.

El $CH_3CH_2OC(O)SH$ se propone como producto del canal fotoevolutivo principal en el proceso de fotólisis del $CH_3OC(S)SC(O)OCH_2CH_3$ en matriz de Ar. En la misma reacción se propone la formación de CS y formaldehído.

En el **Capítulo 3**, se realizó un estudio detallado de las reacciones fotoquímicas en los sistemas OCS:F_2 y $\text{CS}_2:\text{F}_2$, ambos aislados en matriz de Ar. Las reacciones fueron inducidas con luz UV-visible de amplio espectro. Para realizar las asignaciones correspondientes a los productos de fotólisis se recurrió a la comparación con valores reportados de compuestos conocidos. En el caso de las nuevas especies, se realizó un análisis considerando datos de compuestos análogos y la comparación con los espectros vibracionales que predijeron los cálculos computacionales.

Dada las bajas concentraciones a las que se trabaja en estas experiencias, se espera que los huecos del empaquetamiento de moléculas de Ar (sitio de matriz) se encuentren ocupados por una o dos moléculas de las especies que conforman la mezcla. Es decir, el análisis en general se restringe a reacciones bimoleculares.

En las experiencias estudiadas se encontraron evidencias de la formación de complejos moleculares 1:1 entre los reactivos, previo iniciar el proceso de fotólisis ($\text{SCO}\cdots\text{F}_2$ para las experiencias de la sección 4.1 y $\text{CS}_2\cdots\text{F}_2$ para la correspondiente a la sección 4.2). Estos complejos se forman durante el depósito y se localizan en el sitio de matriz, actuando como precursores en la generación de las nuevas especies pentaatómicas FC(O)SF y FC(S)SF cuando la matriz se expone a la fuente de luz. La geometría espacial adoptada por el complejo pre-reactivo resulta determinante en la conformación dominante adoptada por los productos. Al aumentar el tiempo de irradiación, el FC(O)SF y el FC(S)SF evolucionan fotoquímicamente generando especies de menor tamaño que, en las condiciones de matriz, se encuentran complejadas.

Uno de los resultados más interesantes discutido en este capítulo lo constituye la formación de fluoruros de azufre tetra y hexavalente, SF_4 y SF_6 , debido a la migración de átomos de flúor en el seno de la matriz, un fenómeno muy poco usual en este tipo de experiencias. En la bibliografía consultada,⁸ se encontró un estudio realizado en base a simulaciones de dinámica molecular para una molécula de flúor en un entorno de Ar sólido. Para una temperatura de 4 y 12 K se concluye que el rendimiento de fotodisociación en el caso de la molécula de F_2 puede llegar a ser tan elevado, que los átomos de flúor aparentan no percibir el “efecto de jaula” y se mueven con fluidez en la matriz.

En el **Capítulo 4**, se presenta el estudio del FC(O)SSCl , que fue sintetizado por primera vez en este trabajo. Las ventajas de la síntesis seguida residen en la utilización de reactivos sencillos y de bajo costo. El compuesto presenta dos conformeros estables según el análisis teórico realizado y los resultados de los espectros experimentales. El *syn-gauche* FC(O)SSCl se encuentra en una proporción del 84 % y el conformero *anti-gauche* en un 16 %. Del estudio fotoquímico se puede observar que el conformero *anti-gauche-FC(O)SSCl*, que se encuentra en muy baja proporción al inicio, aumenta durante los primeros tiempos de irradiación, mientras que la forma más estable disminuye. El FC(O)SSCl fotoliza con facilidad, evolucionando hacia compuestos

más pequeños mediante diferentes rutas fotoquímicas. La principal de ellas conduce a la formación del sulfuro FC(O)SCI por pérdida de un átomo de azufre. A mayores tiempos de irradiación predomina la formación de especies más pequeñas complejadas dentro del sitio de matriz.

El **Capítulo 5** se dedica al estudio de las propiedades electrónicas de los compuestos ClC(O)SSCl y FC(O)SSCl mediante el estudio de sus espectros fotoelectrónicos. El cálculo computacional de las energías de ionización, realizado con la aproximación OVGF/6-31+G^* , reproduce aceptablemente los valores experimentales. La asignación de las bandas se realizó mediante el análisis de los orbitales de valencia. El primer potencial de ionización corresponde, para ambas moléculas, al par de electrones libres localizados sobre el átomo de azufre enlazado al carbonilo. Se registra a 10,10 eV para el ClC(O)SSCl y a 10,14 eV para el FC(O)SSCl . Los dos se encuentran a un potencial mayor que los correspondientes monosulfuros análogos, ClC(O)SCI y FC(O)SCI . Posiblemente, este efecto se relacione con el hecho de que estas moléculas son planas, mientras que los disulfuros estudiados en este trabajo de Tesis no lo son. También se realizó un análisis teórico sobre los cationes formados luego de la primer ionización y se encontró la configuración del estado fundamental del catión FC(O)SSCl^{+} difiere bastante respecto de la configuración del estado fundamental del compuesto neutro. Esto podría ser una explicación posible para la falta de definición del espectro en la zona de mayor energía.

Referencias

-
- ¹ C. O. Della Védova, *Vorbereitung und Konformation Studien über Verbindungen, Isocyanat und verwandte carbonyl*, Tesis doctoral, Universidad de Bochum, 1990.
- ² A. Haas, *private communication*, Neth. Appl., 6.514.548/1966, Ger. Appl. 1964, Chem. Abstr. 1966, 65, 12112.
- ³ A. Haas, H. Reinke, *(Halogenocarbonyl) sulfur pseudohalides*, Angew. Chem., 1967, 15, p. 687-688.
- ⁴ M. V. Cozzarin, R. M. Romano, H. Willner, C. O. Della Védova, *Matrix isolation of the elusive Fluorocarbonylsulfonyl fluoride molecule, FC(O)SF* , J. Phys. Chem. A, 2013, 117 (5), p. 855-862.
- ⁵ A. J. Kirby, *The anomeric effect and related stereoelectronic effects at oxygen*, Ed. Springer-Verlag, Berlin, 1983, 15.
- ⁶ M. F. Erben, C. O. Della Védova, R.M. Romano, R. Boese, H. Oberhammer, H. Willner, O. Sala, *Anomeric and mesomeric effects in methoxycarbonylsulfonyl chloride, $\text{CH}_3\text{OC(O)SCI}$: An experimental and theoretical study*, Inorg. Chem., 2002, 41 (5), p. 1064-1071.
-

⁷ Y. A. Tobón Correa, R. M. Romano, E. Hey-Hawkins, R. Boese, C. O. Della Védova, *A comprehensive study of (CH₃)₂CHOC(S)SC(O)OCH₃ using matrix isolation technique, X-ray analysis, spectroscopic studies and theoretical calculations*, J. Phys. Org. Chem., 2009, 22, p. 815-822.

⁸ R. Alimi, R. B. Gerber, V. A. Apkarian, *Dynamics of molecular reactions in solids: Photodissociation of F₂ in crystalline Ar*, J. Chem. Phys., 1990, 92, p. 3551-3558.

Publicaciones derivadas de este trabajo de Tesis:

- ***Experimental and theoretical studies on bis (chlorocarbonyl)trisulfane, ClC(O)SSSC(O)Cl.*** Yeny A. Tobón, Melina V. Cozzarín, Carlos O. Della Védova, Rosana M. Romano, *J. Mol. Struc.*, 2009, 930, p. 37-42.
- ***Vibrational and valence photoelectron spectroscopies, matrix photochemistry, and conformational studies of ClC(O)SSCl.*** Yeny A. Tobón, Melina V. Cozzarín, Wei-Gang Wang, Mao-Fa Ge, Carlos O. Della Védova, Rosana M. Romano, *J. Phys. Chem. A*, 2011, 115, p. 10203-10210.
- ***Matrix Isolation of the elusive fluorocarbonylsulfenyl fluoride molecule FC(O)SF.*** Melina V. Cozzarín, Rosana M. Romano, Helge Willner, Carlos O. Della Védova, *J. Phys. Chem. A*, 2013, 117, p. 855-862.
- ***Spectroscopic and conformational studies on xanthogen formates, ROC(S)SC(O)OCH₂CH₃ compounds [with R=CH₃-, (CH₃)₂CH-, n-CH₃CH₂CH₂-].*** Melina V. Cozzarín, Luciana C. Juncal, Rosana M. Romano, *manuscrito en preparación*.
- ***Preparation of FC(O)SSCl. Matrix photochemistry, spectroscopic and conformational studies.*** Melina V. Cozzarín, Rosana M. Romano, *manuscrito en preparación*.
- ***Formation of the new compound FC(S)SF through the photochemical matrix reaction between CS₂ and F₂.*** Melina V. Cozzarín, Rosana M. Romano, *manuscrito en preparación*.

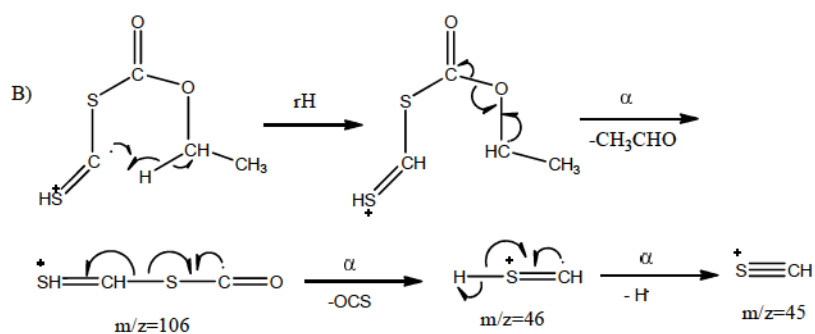
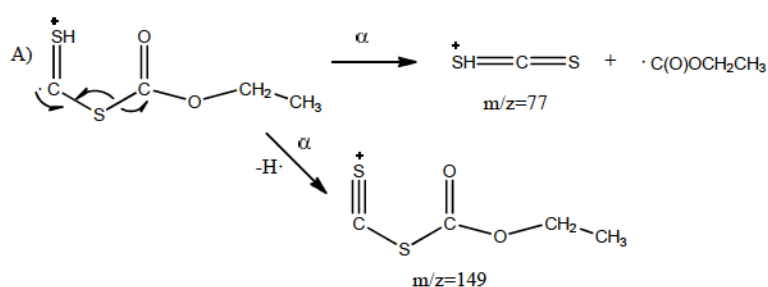
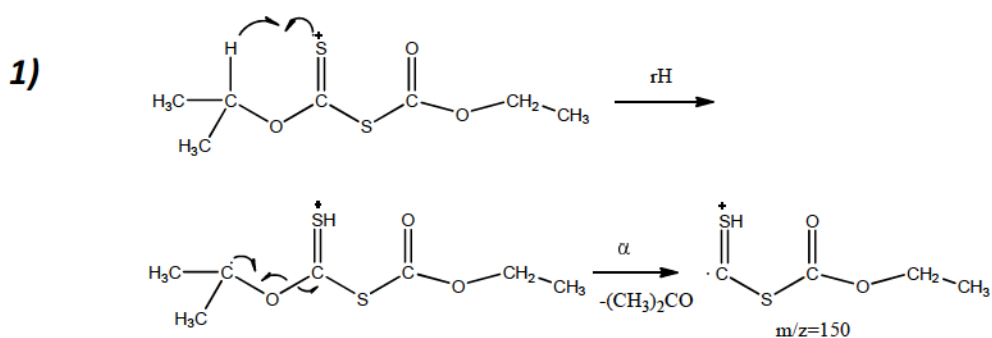
Anexo

Capítulo 2

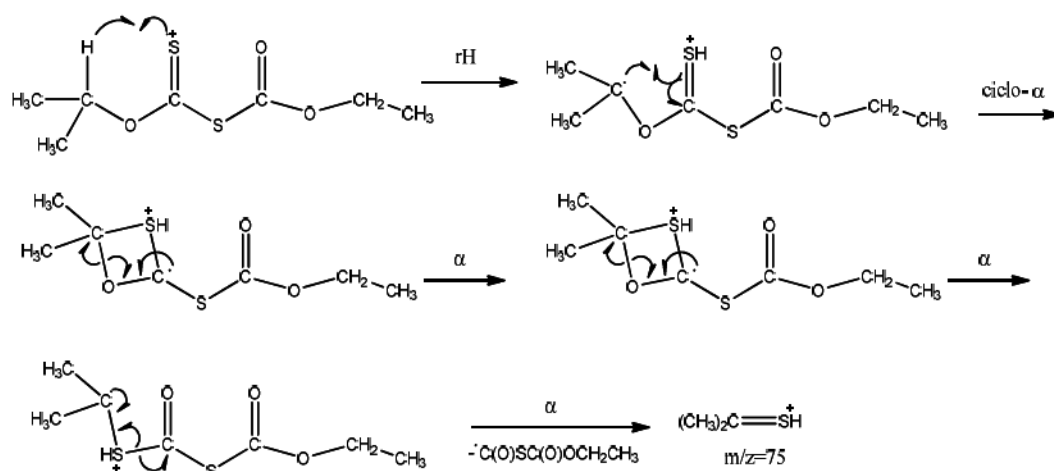
Tabla 2.I. Condiciones de medida para CG-MS de una solución de $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{OC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$ en CCl_4 .

Fase móvil:	He	
Columna:	19091J-433 HP-5	
Longitud:	30 m	
Diámetro interno:	0,25 mm	
Película:	0,25 µm	
Volumen de inyección :	1 µl	
Temperatura del horno:	70 °C	
Temperatura de inyección:	200 °C	
Modo de inyección:	Split	
Modo de control de flujo:	Presión	
Presión:	120,0 kPa	
Flujo total:	41,9 ml/min	
Flujo de la columna:	1,85 ml/min	
Velocidad lineal:	49,9 cm/s	
Flujo de la purga:	3,0 ml/min	
Programa de temperatura del horno:		
Velocidad (°C/min)	Temperatura (°C)	tiempo sostenido (min)
-	70	3
5	150	1
Programa de presión:		
Velocidad (kPa/min)	Presión (kPa)	tiempo sostenido (min)
-	120	2
7	250	7
Temperatura de la fuente de iones:	200,0 °C	
Temperatura de la interfase:	250,0 °C	
Tiempo de corte del solvente:	4,5 min	
Rango de selección de masas:	12 - 500	
Energía de ionización:	70 eV	

Figura 2.1. Reordenamientos propuestos para las fragmentaciones observadas en los espectros de masas del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$.



2)



The diagram illustrates the formation of a cyclic intermediate from a thioester derivative. The starting material is a thioester with a methyl group and a dimethylamino group. The mechanism shows the nucleophilic attack of the methyl group on the carbonyl carbon, followed by the loss of dimethylamine to form a cyclic intermediate.

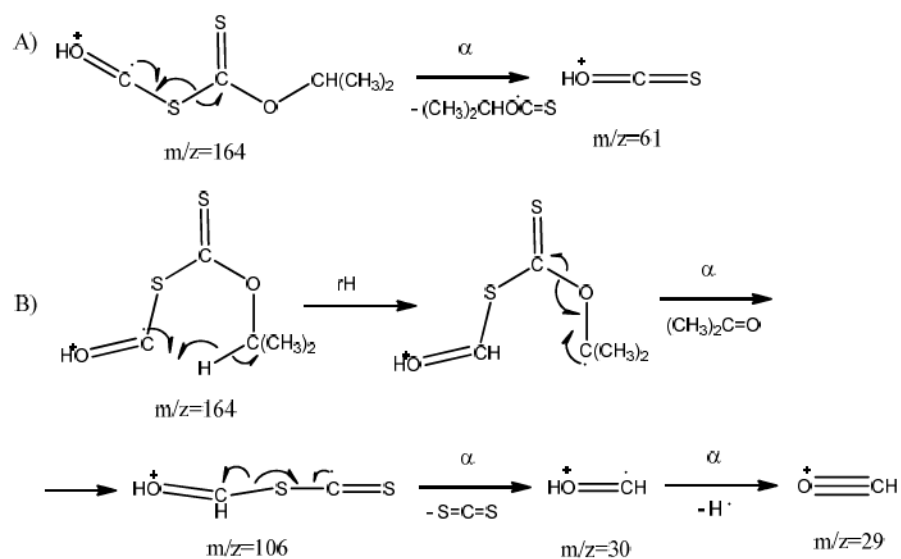
Starting material: CC(=O)SC(=O)OCC

Reaction conditions: $h\nu$

Intermediate: CC(=O)SC(=O)OCC (cyclic intermediate)

Byproduct: $-CH_3CH=O$

Label: α

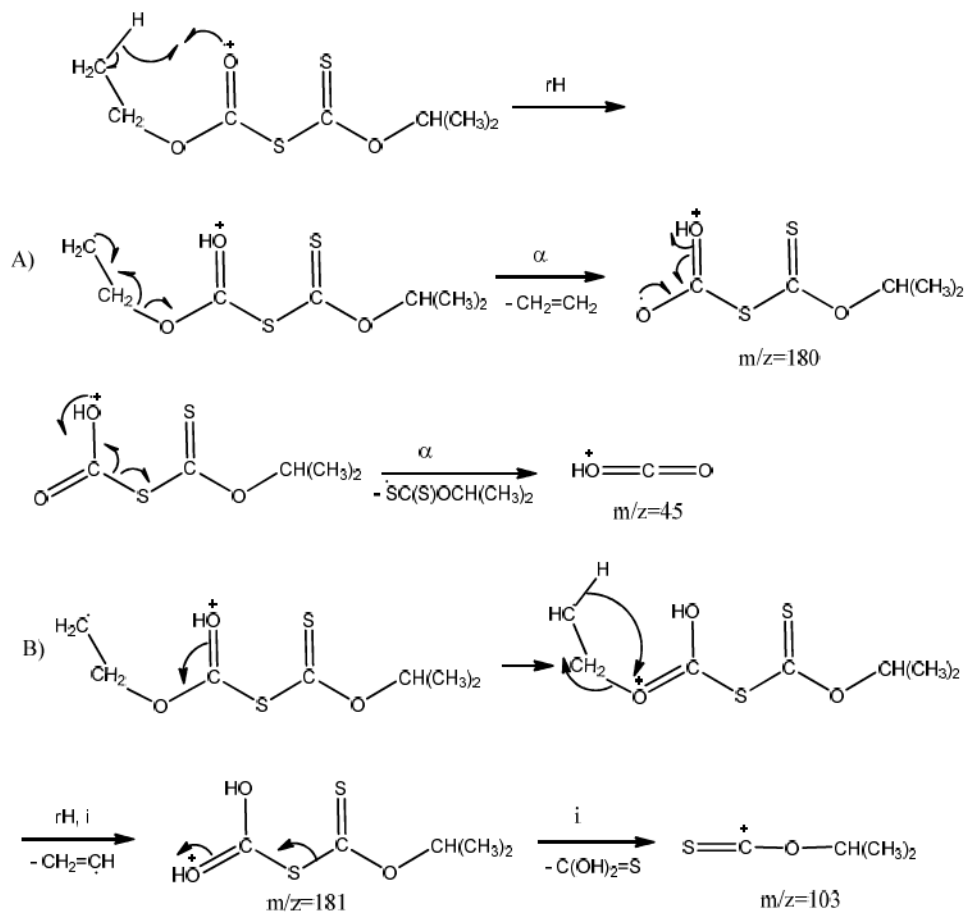


Chemical reaction scheme illustrating the fragmentation of the 1,3-bis(methanesulfonyl)propan-2-yl cation ($m/z=117$) to form the $m/z=45$ fragment ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{OH}^+$).

The scheme shows three pathways:

- Pathway 1 (Top):** Loss of a hydrogen atom ($r\text{H}$) from the 1,3-bis(methanesulfonyl)propan-2-yl cation to form a resonance-stabilized cation. This is followed by α -cleavage to yield the $m/z=45$ fragment and a methanesulfonyl radical.
- Pathway 2 (Middle):** Loss of a methanesulfonyl group (R) from the 1,3-bis(methanesulfonyl)propan-2-yl cation to form a resonance-stabilized cation. This is followed by α -cleavage to yield the $m/z=45$ fragment and a methanesulfonyl radical.
- Pathway 3 (Bottom):** Direct α -cleavage of the 1,3-bis(methanesulfonyl)propan-2-yl cation to yield the $m/z=45$ fragment and a methanesulfonyl radical.

5)



6)

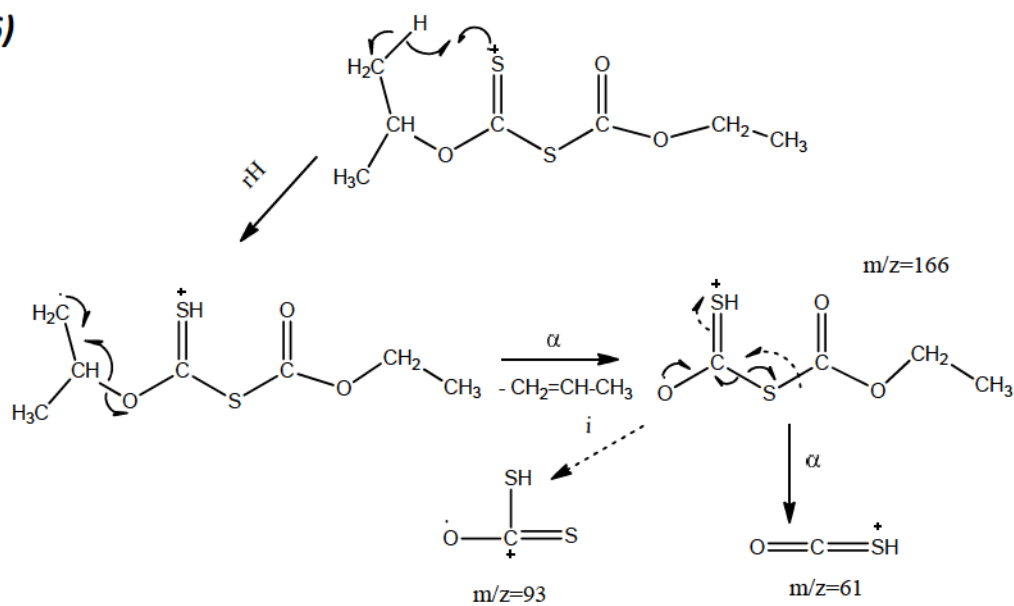
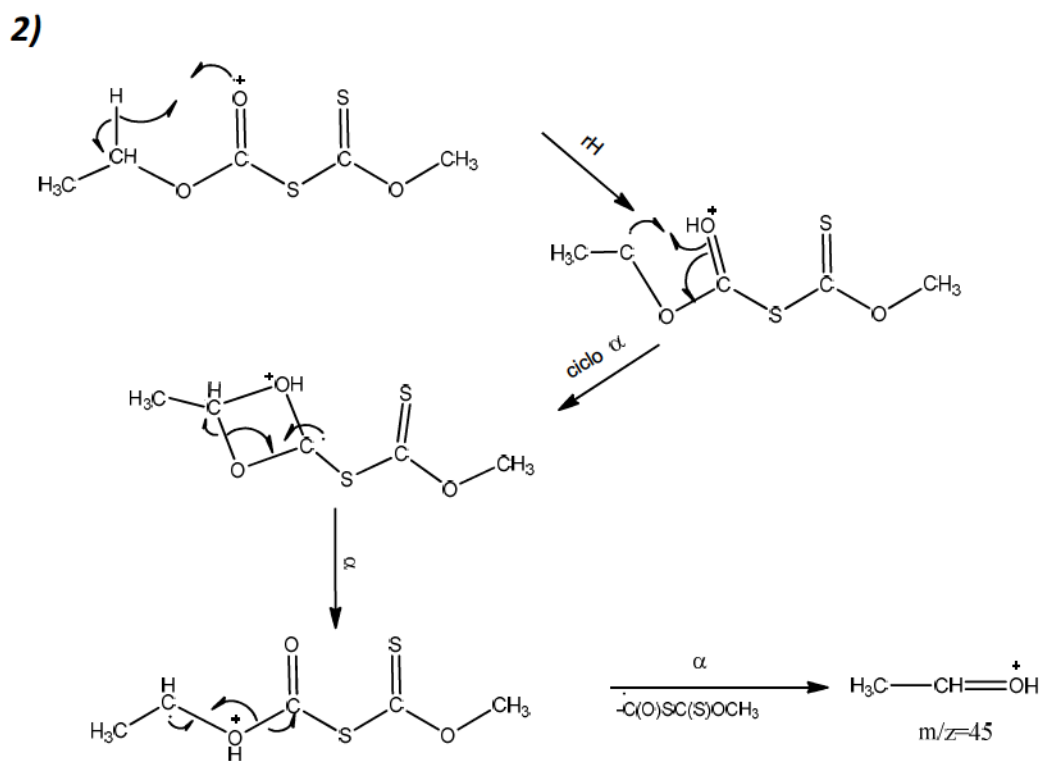
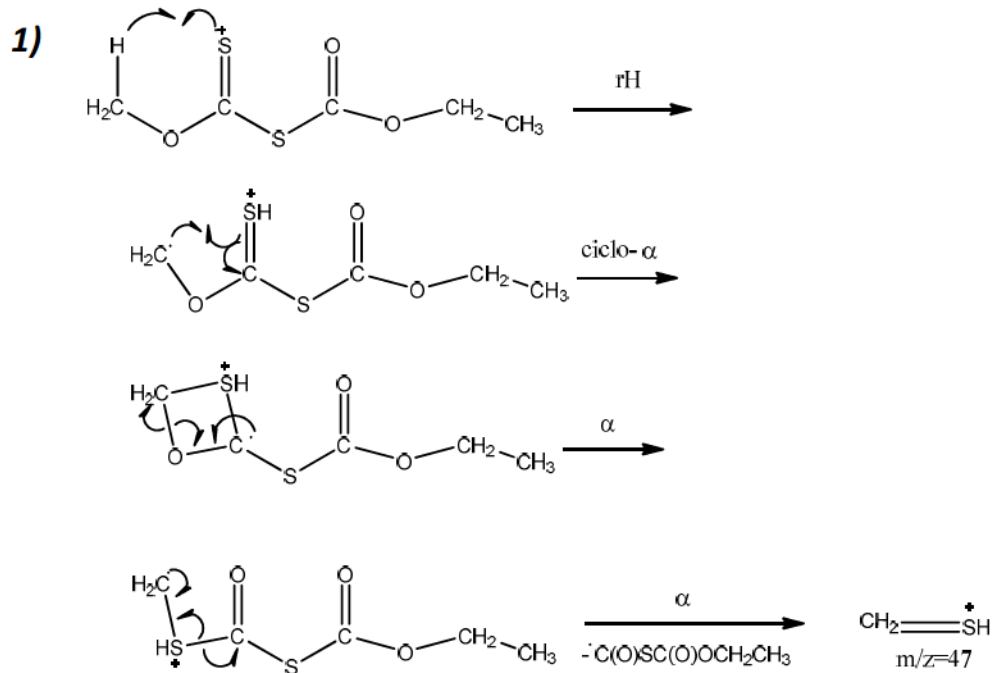
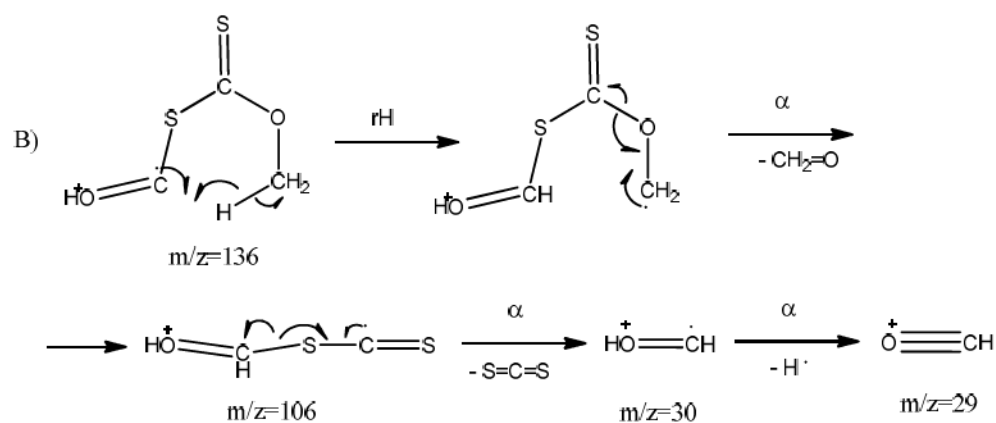
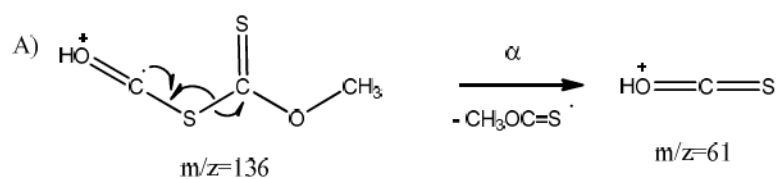
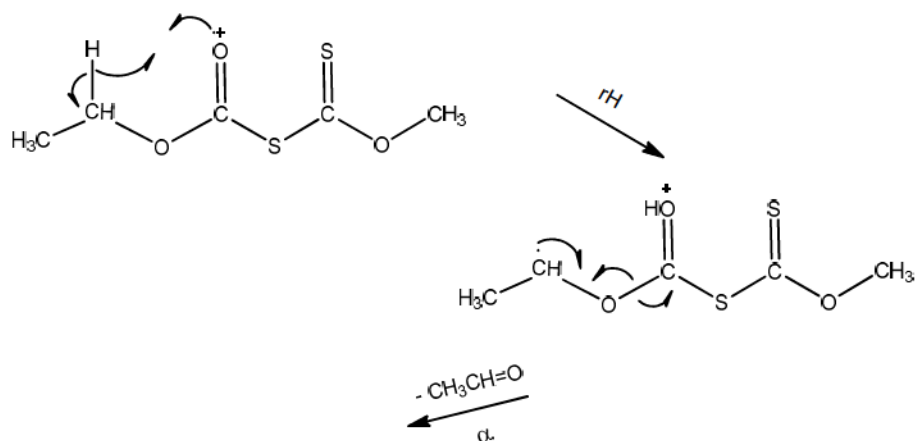


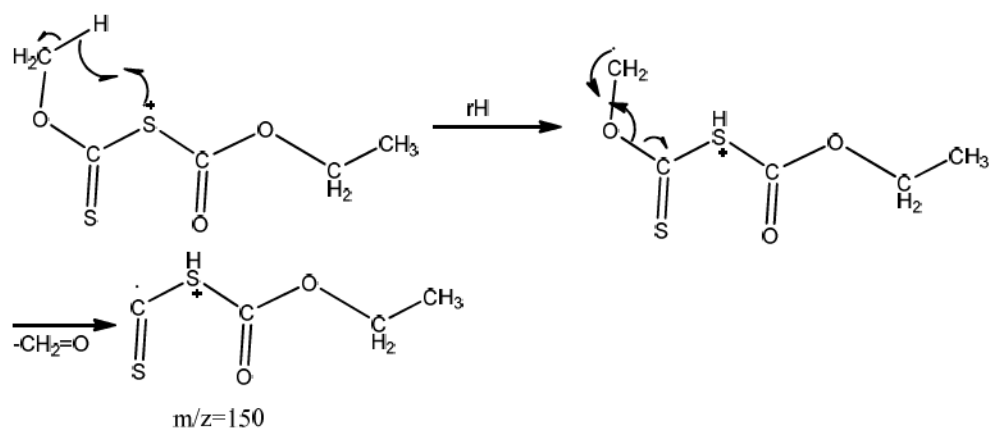
Figura 2.II. Reordenamientos propuestos para las fragmentaciones observadas en el espectro de masas del compuesto $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$.



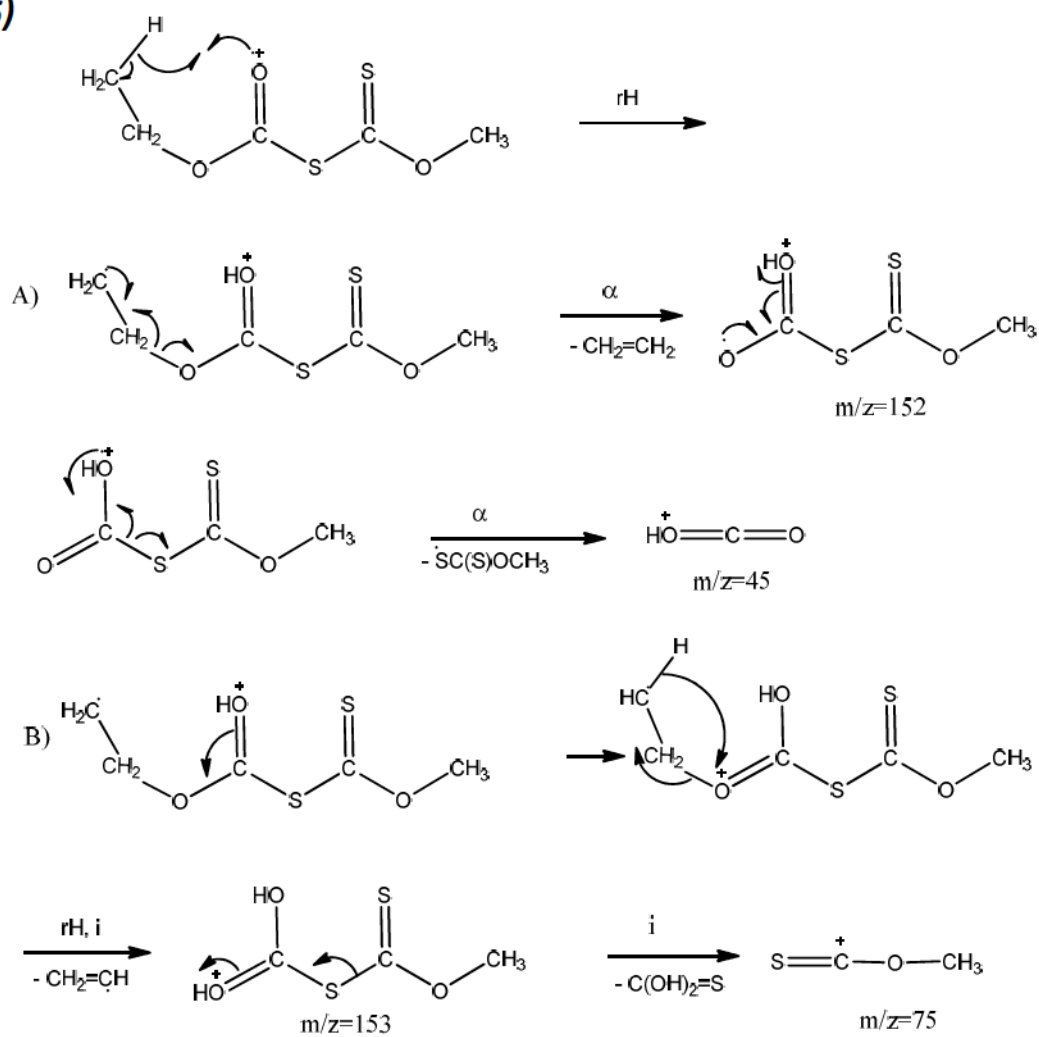
3)



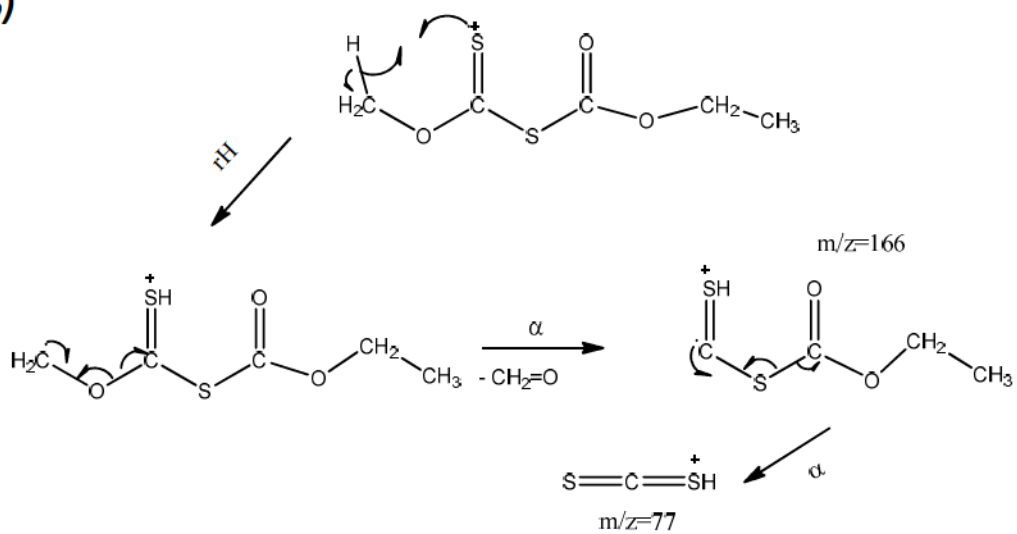
4)



5)



6)



7)

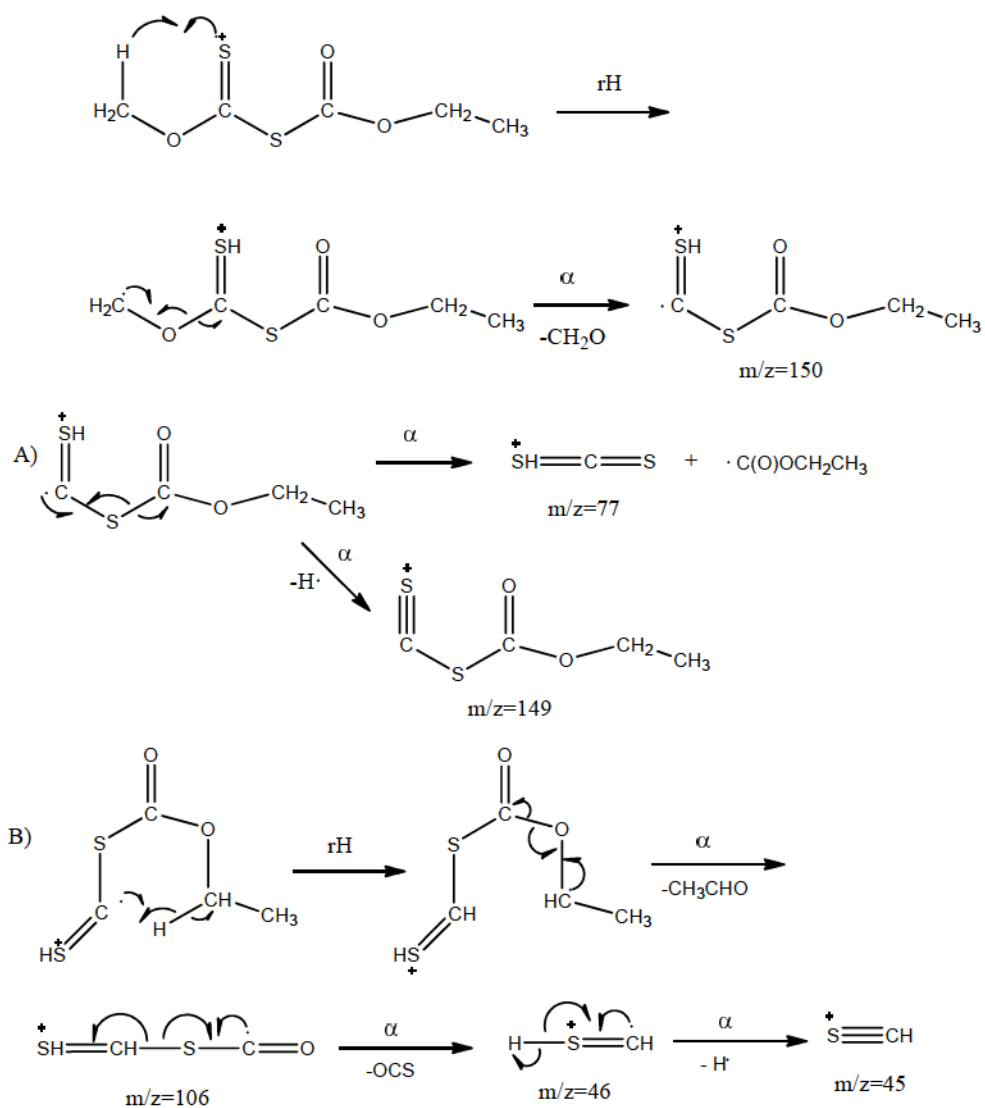
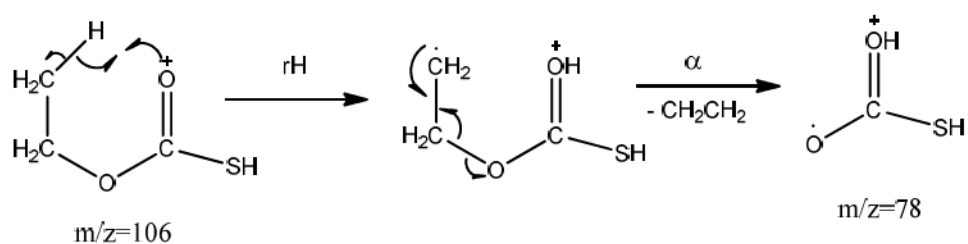


Figura 2.III. Reordenamiento propuesto el fragmento $m/z=78$ observado en el espectro de masas del compuesto $CH_3CH_2O(O)SH$.

1)



Ecuación 2.I. Ecuación de Gibbs utilizada para el cálculo de poblaciones relativas:

$$P_n = \frac{A_n e^{\left(\frac{-G_n^0}{RT}\right)}}{\sum_i A_i e^{\left(\frac{-G_i^0}{RT}\right)}}$$

donde P_n es la proporción de cada confórmero en el equilibrio a la temperatura absoluta T , A_n es la degeneración de cada estructura ($A_n=1$ para las formas *syn* y *anti*, $A_n=2$ para las formas *gauche*), G^0 es la energía libre de Gibbs en cal/mol y R es la constante de los gases ($R=1,987$ cal/mol.K)

Tabla 2.II. Números de ondas, intensidades y asignaciones calculadas para el compuesto $(CH_3)_2CHOC(S)SC(O)OCH_2CH_3$ utilizando la aproximación B3LYP/ 6-31+G*

Confórmero I (syn-anti-syn-syn-anti)

Nro de ondas (cm ⁻¹)	Intensidad IR	Actividad Raman	Asignación
3141, 5	3	17	v(C-H) metilo
3128, 9	6	43	v _{as} metilo
3125, 3	4	38	v _s metilo
3119, 9	<<1	31	v _{fuera de fase} (CH ₃) etilo
3100, 9	<<1	19	v _{as} (CH ₂)
3081, 0	2	34	v _s (CH ₂)
3058, 9	4	100	v _{en fase} (CH ₃) metilo
3058, 0	3	57	v _{en fase} (CH ₃) etilo
1803, 3	46	2	v (C=O)
1534, 1	1	<<1	δ(CH ₂) scissoring
1529, 6	2	<1	δ(CH ₃) scissoring etilo
1519, 6	<1	4	δ(CH ₃) scissoring metilo
1516, 3	<1	5	δ(CH ₃) wagging metilo
1508, 7	1	4	δ(CH ₃) wagging etilo
1507, 9	<<1	5	δ(CH ₂) wagging
1445, 4	3	2	δ(CH ₂) twisting
1442, 5	2	<1	v (O-C) [O-C(S)]
1426, 9	3	<<1	δ(O-CH ₃)
1407, 6	1	<1	δ(CH ₃) twisting etilo
1394, 6	3	3	

Nro de ondas (cm ⁻¹)	Intensidad IR	Actividad Raman	Asignación
1376, 4	2	2	$\delta(\text{CH}_3)$ twisting metilo
1310, 5	72	2	$\nu(\text{C}=\text{S})$
1173, 4	100	<1	$\nu(\text{O}-\text{C}) [\text{O}-\text{C}(\text{O})]$
1166, 6	14	1	$\nu_{\text{as}}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)$
1140, 3	3	4	$\nu(\text{O}-\text{CH}_3)$
1124, 6	37	1	$\nu(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3)$
1035, 3	5	2	$\nu(\text{S}-\text{C})$
1025, 1	96	10	$\delta(\text{CH}_2-\text{CH}_3)$
958, 7	<1	<1	$\delta_{\text{oop}}(\text{C}=\text{O})$
949, 2	<<1	<1	$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3)$
911, 7	3	2	$\delta_{\text{oop}}(\text{C}=\text{S})$
871, 6	4	5	$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{S}-\text{C})$
843, 3	10	2	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{S}-\text{C})$
820, 0	<<1	<<1	$\delta(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3)$
806, 5	4	5	$\delta(\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2)$
698, 8	<<1	2	$\delta(\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3)$
666, 3	2	<<1	$\delta(\text{CH}_3)$ rocking etilo
567, 3	<<1	<1	$\nu_{\text{s}}(\text{S}-\text{C}=\text{S})$
501, 6	<<1	1	$\delta(\text{CH}_3)$ rocking metilo
461, 2	<<1	1	$\delta(\text{CH}_3)$ rocking metilo
457, 2	1	1	$\tau(\text{O}-\text{CH}_3)$
399, 9	1	<1	$\tau(\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)$
378, 4	1	2	$\tau(\text{O}-\text{C}-\text{S}-\text{C})$

Tabla 2.III. Números de ondas, intensidades y asignaciones calculadas para el compuesto $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ utilizando la aproximación B3LYP/ 6-31+G* **Confórmero II** – syn-anti-syn-syn-gauche

Nro de ondas (cm ⁻¹)	Intensidad IR	Actividad Raman	Asignación
3141, 6	4	18	$\nu(\text{C}-\text{H})$ metilo
3134, 7	1	28	ν_{as} metilo
3129, 3	7	46	ν_{s} metilo
3121, 8	6	40	$\nu_{\text{fuera de fase}}(\text{CH}_3)$ etilo
3100, 2	<<1	19	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
3098, 7	4	44	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
3059, 3	4	100	$\nu_{\text{en fase}}(\text{CH}_3)$ metilo
3055, 8	3	65	$\nu_{\text{en fase}}(\text{CH}_3)$ etilo
1802, 3	47	2	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1516, 7	1	5	$\delta(\text{CH}_2)$ scissoring

Nro de ondas (cm ⁻¹)	Intensidad IR	Actividad Raman	Asignación
1513, 2	<1	6	δ(CH ₃) scissoring etilo
1509, 7	2	5	δ(CH ₃) scissoring etilo
1425, 1	4	<<1	δ(CH ₃) scissoring metilo
1393, 4	4	3	δ(CH ₃) scissoring metilo
1333, 7	3	3	δ(CH ₃) wagging metilo
1309, 8	80	2	δ(CH ₃) wagging etilo
1205, 8	16	<<1	δ(CH ₂) wagging
1158, 2	100	<<1	δ(CH ₂) twisting
1123, 5	30	3	ν (O-C) [O-C(S)]
1120, 3	14	2	δ(O-CH ₃)
1167, 2	3	1	δ(CH ₃) twisting etilo
1025, 6	92	10	ν(O-C) [O-C(O)]
1019, 2	18	3	ν(C=S)
912, 3	4	2	ν _{as} (O-CH ₂ -CH ₃)
861, 7	<<1	4	ν(O-CH ₃)
849, 2	6	1	ν(O-CH ₂ CH ₃)
807, 5	2	4	ν(S-C)
783, 1	5	5	δ(CH ₂ -CH ₃)
698, 8	<1	2	δ _{oop} (C=O)
666, 6	3	<1	ν _s (C-O-CH ₃)
475, 4	2	2	δ _{oop} (C=S)
461, 1	<<1	1	ν _s (C-S-C)
428, 0	<<1	<1	ν _{as} (C-S-C)
379, 1	<<1	2	δ(O-CH ₂ CH ₃)
353, 2	<<1	<<1	δ(C-O-CH ₂)
324, 3	2	<1	δ(C-O-CH ₃)

Tabla 2.IV. Números de ondas, intensidades y asignaciones calculadas para el compuesto (CH₃)₂CHOC(S)SC(O)OCH₂CH₃ utilizando la aproximación B3LYP/ 6-31+G* **Confórmero III** - syn-anti-anti-syn-anti

Nro de ondas (cm ⁻¹)	Intensidad IR	Actividad Raman	Asignación
3135, 5	4	16	ν(C-H) metilo
3128, 9	7	47	ν _{as} metilo
3125, 3	6	40	ν _s metilo
3121, 5	<<1	21	ν _{as} (CH ₂)
3101, 7	<<1	21	ν _s (CH ₂)

Nro de ondas (cm ⁻¹)	Intensidad IR	Actividad Raman	Asignación
3083, 1	3	40	$\nu_{\text{fuera de fase}}(\text{CH}_3)$ etilo
3058, 4	4	100	$\nu_{\text{en fase}}(\text{CH}_3)$ metilo
3058, 0	3	74	$\nu_{\text{en fase}}(\text{CH}_3)$ etilo
1775, 6	78	5	$\nu(\text{C=O})$
1392, 2	5	3	$\delta(\text{CH}_2)$ scissoring
1305, 2	100	3	$\delta(\text{CH}_3)$ scissoring etilo
1304, 7	24	2	$\delta(\text{CH}_3)$ scissoring etilo
1200, 0	76	<1	$\delta(\text{CH}_3)$ scissoring metilo
1123, 0	27	1	$\delta(\text{CH}_3)$ wagging metilo
1036, 7	7	2	$\delta(\text{CH}_3)$ wagging etilo
1023, 6	84	10	$\nu(\text{C=S})$
851, 6	14	3	$\nu_{\text{as}}(\text{O-CH}_2\text{-CH}_3)$
805, 3	4	5	$\nu(\text{O-CH}_3)$
700, 5	1	2	$\nu(\text{O-CH}_2\text{CH}_3)$
672, 5	2	<1	$\nu(\text{S-C})$
562, 0	<<1	<1	$\delta(\text{CH}_2\text{-CH}_3)$
475, 2	<<1	3	$\delta_{\text{oop}}(\text{C=O})$
464, 4	<1	<<1	$\nu_{\text{s}}(\text{C-O-CH}_3)$
453, 4	<1	16	$\delta_{\text{oop}}(\text{C=S})$
400, 3	1	3	$\nu_{\text{s}}(\text{C-S-C})$
382, 1	<1	<<1	$\nu_{\text{as}}(\text{C-S-C})$
345, 6	2	2	$\delta(\text{O-CH}_2\text{CH}_3)$
308, 7	<1	1	$\delta(\text{C-O-CH}_2)$
259, 6	<1	1	$\delta(\text{C-O-CH}_3)$

Tabla 2.V. Números de ondas, intensidades y asignaciones calculadas para el compuesto $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$ utilizando la aproximación B3LYP/ 6-31+G*

Confórmero IV –syn-anti-anti-syn-gauche

Nro de ondas (cm ⁻¹)	Intensidad IR	Actividad Raman	Asignación
3135, 4	<1	25	$\nu(\text{C-H})$ metilo
3134, 5	4	14	ν_{as} metilo
3128, 6	6	45	ν_{s} metilo
3121, 2	5	34	$\nu_{\text{fuera de fase}}(\text{CH}_3)$ etilo
3101, 6	<<1	19	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
3099, 2	3	31	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$

Nro de ondas (cm ⁻¹)	Intensidad IR	Actividad Raman	Asignación
3057, 8	4	100	$\nu_{\text{en fase}}$ (CH ₃) metilo
3055, 7	3	57	$\nu_{\text{en fase}}$ (CH ₃) etilo
1774, 1	65	4	ν (C=O)
1392, 2	5	3	δ (CH ₂) scissoring
1332, 6	6	3	δ (CH ₃) scissoring etilo
1307, 5	100	2	δ (CH ₃) scissoring etilo
1210, 0	21	<<1	δ (CH ₃) scissoring metilo
1119, 2	47	<1	δ (CH ₃) scissoring metilo
1023, 5	48	7	δ (CH ₃) wagging metilo
1022, 0	33	3	δ (CH ₃) wagging etilo
853, 0	7	3	δ (CH ₂) wagging
784, 1	5	2	δ (CH ₂) twisting
562, 0	<<1	<1	ν (O-C) [O-C(S)]
475, 2	<<1	3	δ (O-CH ₃)
464, 4	<1	<<1	δ_{oop} (C=S)
453, 4	<1	16	ν_s (C-S-C)
400, 3	1	3	ν_{as} (C-S-C)
382, 1	<1	<<1	δ (O-CH ₂ CH ₃)
345, 6	2	2	δ (C-O-CH ₂)
308, 7	<1	1	δ (C-O-CH ₃)

Tabla 2.V. Números de ondas, intensidades y asignaciones calculadas para el compuesto (CH₃)₂CHOC(S)SC(O)OCH₂CH₃ utilizando la aproximación B3LYP/ 6-31+G*

Confórmero V –syn-syn-syn-syn-anti

Nro de ondas (cm ⁻¹)	Intensidad IR	Actividad Raman	Asignación
3133, 0	4	12	ν (C-H) metilo
3127, 4	5	35	ν_{as} metilo
3125, 2	4	24	ν_s metilo
3119, 6	<<1	21	$\nu_{\text{fuera de fase}}$ (CH ₃) etilo
3096, 9	<<1	13	ν_{as} (CH ₂)
3080, 9	2	22	ν_s (CH ₂)
3057, 6	1	100	$\nu_{\text{en fase}}$ (CH ₃) metilo
3057, 5	6	15	$\nu_{\text{en fase}}$ (CH ₃) etilo
1814, 8	36	<1	ν (C=O)

Nro de ondas (cm ⁻¹)	Intensidad IR	Actividad Raman	Asignación
1534, 3	1	<1	δ(CH ₂) scissoring
1532, 0	2	<1	δ(CH ₃) scissoring etilo
1519, 6	<1	3	δ(CH ₃) scissoring metilo
1517, 6	<1	4	δ(CH ₃) wagging metilo
1509, 0	<<1	3	δ(CH ₂) wagging
1508, 4	1	3	δ(CH ₂) twisting
1503, 8	<<1	<<1	ν (O-C) [O-C(S)]
1444, 2	3	1	δ(O-CH ₃)
1442, 9	2	<1	δ(CH ₃) twisting etilo
1425, 4	3	<1	ν(O-C) [O-C(O)]
1373, 2	<<1	30	δ(CH ₃) twisting metilo
1304, 9	<<1	2	δ(CH ₂ -CH ₃)
1275, 2	74	<1	ν(C=S)
1177, 2	99	<<1	ν _{as} (O-CH ₂ -CH ₃)
1165, 8	6	<1	ν(O-CH ₃)
1140, 5	1	3	ν(O-CH ₂ CH ₃)
1124, 6	47	1	ν(S-C)
1038, 4	15	1	δ(CH ₂ -CH ₃)
1033, 2	100	1	δ _{oop} (C=O)
872, 6	<1	4	ν _s (C-O-CH ₃)
845, 4	16	1	δ _{oop} (C=S)
796, 9	<1	3	δ(O-CH ₂ CH ₃)
479, 2	4	<<1	δ(C-O-CH ₂)

Tabla 2.VI. Números de ondas, intensidades y asignaciones calculadas para el compuesto (CH₃)₂CHOC(S)SC(O)OCH₂CH₃ utilizando la aproximación B3LYP/ 6-31+G*

Confórmero VI –syn-syn-syn-syn-gauche

Nro de ondas (cm ⁻¹)	Intensidad IR	Actividad Raman	Asignación
3133, 2	1	21	ν(C-H) metilo
3132, 5	4	16	ν _{as} metilo
3127, 1	5	43	ν _s metilo
3121, 9	5	33	ν _{fuera de fase} (CH ₃) etilo
3100, 6	3	34	ν _{as} (CH ₂)
3097, 2	<<1	16	ν _s (CH ₂)
3057, 2	4	100	ν _{en fase} (CH ₃) metilo

Nro de ondas (cm ⁻¹)	Intensidad IR	Actividad Raman	Asignación
3055, 5	3	49	$\nu_{\text{en fase}}(\text{CH}_3)$ etilo
1814, 0	28	<1	$\nu(\text{C=O})$
1516, 9	<1	5	$\delta(\text{CH}_2)$ scissoring
1513, 7	<1	5	$\delta(\text{CH}_3)$ scissoring etilo
1509, 0	<1	9	$\delta(\text{CH}_3)$ scissoring etilo
1442, 1	1	<1	$\delta(\text{CH}_3)$ scissoring metilo
1437, 7	2	<1	$\delta(\text{CH}_3)$ scissoring metilo
1426, 0	3	<1	$\delta(\text{CH}_3)$ wagging metilo
1386, 1	<1	2	$\delta(\text{CH}_3)$ wagging etilo
1373, 4	<<1	4	$\delta(\text{CH}_2)$ wagging
1332, 9	2	2	$\delta(\text{CH}_2)$ twisting
1275, 7	63	1	$\nu(\text{O-C}) [\text{O-C(S)}]$
1205, 5	12	<<1	$\delta(\text{O-CH}_3)$
1166, 9	5	1	$\delta(\text{CH}_3)$ twisting etilo
1160, 8	61	<1	$\nu(\text{O-C}) [\text{O-C(O)}]$
1123, 9	34	2	$\delta(\text{CH}_3)$ twisting metilo
1120, 7	11	1	$\delta(\text{CH}_2\text{-CH}_3)$
1033, 5	100	2	$\nu(\text{C=S})$
1021, 4	<1	2	$\nu_{\text{as}}(\text{O-CH}_2\text{-CH}_3)$
911, 0	<1	2	$\nu(\text{O-CH}_3)$
863, 0	<<1	4	$\nu(\text{O-CH}_2\text{CH}_3)$
849, 2	8	2	$\nu(\text{S-C})$
797, 0	<1	4	$\delta(\text{CH}_2\text{-CH}_3)$
783, 2	3	1	$\delta_{\text{oop}}(\text{C=O})$
680, 6	1	2	$\nu_{\text{s}}(\text{C-O-CH}_3)$
671, 3	1	<1	$\delta_{\text{oop}}(\text{C=S})$
573, 6	<1	<1	$\nu_{\text{s}}(\text{C-S-C})$
497, 3	2	1	$\nu_{\text{as}}(\text{C-S-C})$
487, 1	3	1	$\delta(\text{O-CH}_2\text{CH}_3)$
460, 6	<1	<1	$\delta(\text{C-O-CH}_2)$
429, 1	<1	1	$\delta(\text{C-O-CH}_3)$
330, 8	2	<1	$\delta(\text{CH}_3)$ rocking etilo

Tabla 2.VII. Números de ondas, intensidades y asignaciones calculadas para el compuesto $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ utilizando la aproximación B3LYP/ 6-311+G*

Confórmero I (syn-anti-syn-syn-anti)

Nro de ondas (cm^{-1})	Intensidad IR	Actividad Raman	Asignación
3193, 5	1	40	$\nu(\text{C-H})$ metilo
3160, 6	2	20	ν_{as} metilo
3144, 1	5	7	ν_{s} metilo
3125, 5	4	61	$\nu_{\text{fuera de fase}}(\text{CH}_3)$ etilo
3120, 5	<<1	53	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
3081, 6	2	59	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
3078, 8	3	67	$\nu_{\text{en fase}}(\text{CH}_3)$ metilo
3058, 2	3	100	$\nu_{\text{en fase}}(\text{CH}_3)$ etilo
1807, 6	43	4	$\nu(\text{C=O})$
1533, 8	1	<1	$\delta(\text{CH}_2)$ scissoring
1519, 3	<1	8	$\delta(\text{CH}_3)$ scissoring etilo
1508, 7	1	7	$\delta(\text{CH}_3)$ scissoring etilo
1507, 5	4	3	$\delta(\text{CH}_3)$ scissoring metilo
1500, 7	2	7	$\delta(\text{CH}_3)$ scissoring metilo
1493, 6	2	1	$\delta(\text{CH}_3)$ wagging metilo
1445, 1	2	3	$\delta(\text{CH}_3)$ wagging etilo
1407, 8	<1	<1	$\delta(\text{CH}_2)$ wagging
1304, 6	<<1	6	$\delta(\text{CH}_2)$ twisting
1299, 4	53	2	$\nu(\text{O-C})$ [O-C(S)]
1196, 7	2	2	$\delta(\text{O-CH}_3)$
1183, 3	1	<1	$\delta(\text{CH}_3)$ twisting etilo
1173, 2	100	<1	$\nu(\text{O-C})$ [O-C(O)]
1170, 8	<1	2	$\delta(\text{CH}_3)$ twisting metilo
1139, 9	4	5	$\delta(\text{CH}_2\text{-CH}_3)$
1069, 1	96	10	$\nu(\text{C=S})$
1034, 9	5	4	$\nu_{\text{as}}(\text{O-CH}_2\text{-CH}_3)$
951, 0	9	14	$\nu(\text{O-CH}_3)$
870, 3	1	10	$\nu(\text{O-CH}_2\text{CH}_3)$
841, 9	11	5	$\nu(\text{S-C})$
819, 7	<<1	<1	$\delta(\text{CH}_2\text{-CH}_3)$
675, 4	1	1	$\delta_{\text{oop}}(\text{C=O})$
655, 5	2	3	$\nu_{\text{s}}(\text{C-O-CH}_3)$
566, 4	<<1	2	$\delta_{\text{oop}}(\text{C=S})$

Nro de ondas (cm ⁻¹)	Intensidad IR	Actividad Raman	Asignación
507, 7	<<1	2	$\nu_s(\text{C-S-C})$
457, 1	1	4	$\nu_{as}(\text{C-S-C})$
391, 5	2	<1	$\delta(\text{O-CH}_2\text{CH}_3)$
319, 9	1	3	$\delta(\text{C-O-CH}_2)$
260, 0	<1	2	$\delta(\text{C-O-CH}_3)$
256, 9	<<1	1	$\delta(\text{CH}_3)$ rocking etilo
247, 8	<1	5	$\nu_s(\text{S-C=S})$
198, 8	<<1	1	$\delta(\text{CH}_3)$ rocking metilo
173, 8	<<1	<1	$\delta(\text{CH}_3)$ rocking metilo
143, 9	<1	<1	$\tau(\text{O-CH}_3)$
128, 4	<1	<1	$\tau(\text{C-O-CH}_2\text{-CH}_3)$
89, 1	<1	<1	$\tau(\text{O-C-S-C})$
37, 6	<<1	1	$\tau(\text{C-S-C=S})$
31, 5	<<1	<1	$\tau(\text{C-S-C=O})$

Tabla 2.VIII. Números de ondas, intensidades y asignaciones calculadas para el compuesto $\text{CH}_3\text{OC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$ utilizando la aproximación B3LYP/ 6-311+G*

Confórmero II – syn-anti-syn-syn-gauche

Nro de ondas (cm ⁻¹)	Intensidad IR	Actividad Raman	Asignación
3193, 4	1	38	$\nu(\text{C-H})$ metilo
3161, 9	3	16	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
3160, 4	1	20	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$ metilo
3134, 3	1	43	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$ etilo
3122, 8	5	62	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$ etilo
3101, 0	3	66	$\nu_s(\text{CH}_2)$
3078, 6	3	67	$\nu_{en\ fase}(\text{CH}_3)$ metilo
3056, 1	2	100	$\nu_{en\ fase}(\text{CH}_3)$ etilo
1806, 8	39	3	$\nu(\text{C=O})$
1526, 6	1	1	$\delta(\text{CH}_3)$ scissoring etilo
1514, 0	<1	10	$\delta(\text{CH}_2)$ scissoring
1509, 3	2	9	$\delta(\text{CH}_3)$ scissoring etilo
1507, 5	4	2	$\delta(\text{CH}_3)$ scissoring metilo
1500, 2	2	6	$\delta(\text{CH}_3)$ scissoring metilo
1493, 1	2	1	$\delta(\text{CH}_3)$ wagging

Nro de ondas (cm ⁻¹)	Intensidad IR	Actividad Raman	Asignación
1436, 8	2	1	metilo $\delta(\text{CH}_3)$ wagging
1408, 9	<<1	<1	etilo $\delta(\text{CH}_2)$ wagging
1332, 0	2	4	$\delta(\text{CH}_2)$ twisting
1298, 9	51	2	$\nu(\text{O-C}) [\text{O-C(S)}]$
1205, 2	11	<1	$\delta(\text{CH}_2)$ rocking
1196, 3	1	2	$\delta(\text{O-CH}_3)$
1170, 2	<<1	1	$\delta(\text{CH}_3)$ twisting
1158, 0	81	<1	metilo $\nu(\text{O-C}) [\text{O-C(O)}]$
1120, 4	3	3	$\delta(\text{O-CH}_2\text{CH}_3)$
1067, 9	100	10	$\nu(\text{C=S})$
1020, 1	<1	3	$\nu_{\text{as}}(\text{O-CH}_2\text{-CH}_3)$
950, 6	10	14	$\nu(\text{O-CH}_3)$
859, 9	<1	8	$\nu(\text{O-CH}_2\text{CH}_3)$
847, 6	6	4	$\nu(\text{S-C})$
782, 8	3	6	$\delta(\text{CH}_2\text{-CH}_3)$
674, 9	1	1	$\delta_{\text{oop}}(\text{C=O})$
655, 8	2	3	$\nu_{\text{s}}(\text{C-O-CH}_3)$
565, 7	<<1	1	$\delta_{\text{oop}}(\text{C=S})$
501, 3	<<1	2	$\nu_{\text{s}}(\text{C-S-C})$
473, 6	1	3	$\nu_{\text{as}}(\text{C-S-C})$
418, 5	<1	1	$\delta(\text{O-CH}_2\text{CH}_3)$
337, 1	2	1	$\delta(\text{C-O-CH}_2)$
283, 4	1	2	$\delta(\text{C-O-CH}_3)$
253, 6	<<1	5	$\delta(\text{CH}_3)$ rocking
240, 3	<1	2	etilo $\delta(\text{CH}_3)$ rocking
209, 8	<1	<<1	etilo $\delta(\text{CH}_3)$ rocking
185, 0	<<1	<<1	metilo $\delta(\text{CH}_3)$ rocking
158, 7	<<1	<<1	metilo $\tau(\text{O-CH}_3)$
112, 6	<1	<<1	$\tau(\text{C-O-CH}_2\text{-CH}_3)$
57, 3	<<1	<<1	$\tau(\text{O-C-S-C})$
40, 9	<<1	<<1	$\tau(\text{C-S-C=S})$
31, 3	<<1	1	$\tau(\text{C-S-C=O})$

Tabla 2.IX. Números de ondas, intensidades y asignaciones calculadas para el compuesto $\text{CH}_3\text{OC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$ utilizando la aproximación B3LYP/ 6-311+G*

Confórmero III - syn-anti-anti-syn-syn-anti

Nro de ondas (cm^{-1})	Intensidad IR	Actividad Raman	Asignación
3189, 5	2	42	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ metilo
3160, 3	2	23	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ metilo
3144, 7	6	5	ν_{as} en fase (CH_2CH_3)
3125, 4	4	65	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ etilo
3121, 1	<<1	61	ν_{as} fuera de fase (CH_2CH_3)
3084, 1	3	70	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
3078, 2	4	75	$\nu_{\text{en fase}}(\text{CH}_3)$ metilo
3058, 0	3	100	$\nu_{\text{en fase}}(\text{CH}_3)$ etilo
1778, 7	69	9	$\nu(\text{C=O})$
1533, 2	1	<<1	$\delta(\text{CH}_2)$ scissors
1519, 2	<1	8	$\delta(\text{CH}_3)$ scissors etilo
1508, 9	5	5	$\delta(\text{CH}_3)$ scissors etilo
1508, 2	2	6	$\delta(\text{CH}_3)$ scissors metilo
1499, 1	2	7	$\delta(\text{CH}_3)$ scissors metilo
1491, 9	3	1	$\delta(\text{CH}_3)$ wagging metilo
1444, 6	3	2	$\delta(\text{CH}_3)$ wagging etilo
1408, 1	1	<<1	$\delta(\text{CH}_2)$ wagging
1305, 2	<<1	6	$\delta(\text{CH}_2)$ twisting
1295, 1	100	2	$\nu(\text{O-C}) [\text{O-C(S)}]$
1209, 6	46	<<1	$\delta(\text{O-CH}_3)$
1185, 1	27	3	$\delta(\text{CH}_3)$ twisting etilo
1182, 5	<1	<1	$\nu(\text{O-C}) [\text{O-C(O)}]$
1170, 1	<1	2	$\delta(\text{CH}_3)$ twisting metilo
1139, 4	3	6	$\delta(\text{CH}_2\text{-CH}_3)$
1070, 1	66	7	$\nu(\text{C=S})$
1035, 2	15	6	$\nu_{\text{as}}(\text{O-CH}_2\text{-CH}_3)$
949, 0	10	17	$\nu(\text{O-CH}_3)$
873, 0	1	6	$\nu(\text{O-CH}_2\text{CH}_3)$
850, 6	15	7	$\nu(\text{S-C})$
818, 9	<<1	<<1	$\delta(\text{CH}_2\text{-CH}_3)$
681, 4	2	1	$\delta_{\text{oop}}(\text{C=O})$
655, 1	2	4	$\nu_{\text{s}}(\text{C-O-CH}_3)$

Nro de ondas (cm ⁻¹)	Intensidad IR	Actividad Raman	Asignación
560, 5	<1	1	$\delta_{oop}(C=S)$
485, 1	<<1	5	$\nu_s(C-S-C)$
453, 0	<1	3	$\nu_{as}(C-S-C)$
387, 0	1	4	$\delta(O-CH_2CH_3)$
334, 6	1	2	$\delta(C-O-CH_2)$
264, 7	1	2	$\delta(C-O-CH_3)$
257, 6	<<1	<1	$\delta(CH_3)$ rocking etilo
250, 7	1	5	$\nu_s(S-C=S)$
200, 6	<1	<1	$\delta(CH_3)$ rocking metilo
174, 4	<<1	<1	$\delta(CH_3)$ rocking metilo
141, 4	<<1	<1	$\tau(O-CH_3)$
137, 1	<1	<<1	$\tau(C-O-CH_2-CH_3)$
22, 7	<<1	2	$\tau(O-C-S-C)$

Tabla 2.X. Números de ondas, intensidades y asignaciones calculadas para el compuesto $CH_3OC(S)SC(O)OCH_2CH_3$ utilizando la aproximación B3LYP/ 6-311+G*

Confórmero IV –syn-anti-anti-syn-gauche

Nro de ondas (cm ⁻¹)	Intensidad IR	Actividad Raman	Asignación
3189, 7	2	39	$\nu(C-H)$ metilo
3161, 5	3	9	ν_{as} metilo
3160, 3	2	21	ν_s metilo
3135, 6	1	44	$\nu_{fuera\ de\ fase}(CH_3)$ etilo
3121, 9	6	59	$\nu_{as}(CH_2)$
3100, 0	3	58	$\nu_s(CH_2)$
3078, 3	4	70	$\nu_{en\ fase}(CH_3)$ metilo
3056, 1	3	100	$\nu_{en\ fase}(CH_3)$ etilo
1777, 4	71	7	$\nu(C=O)$
1526, 8	2	1	$\delta(CH_2)$ scissoring
1512, 5	<1	10	$\delta(CH_3)$ scissoring etilo
1508, 9	6	3	$\delta(CH_3)$ scissoring etilo
1500, 0	2	6	$\delta(CH_3)$ scissoring metilo
1492, 0	3	1	$\delta(CH_3)$ scissoring metilo
1437, 3	2	1	$\delta(CH_3)$ wagging metilo

Nro de ondas (cm ⁻¹)	Intensidad IR	Actividad Raman	Asignación
1409, 8	1	<<1	δ(CH ₃) wagging etilo
1333, 2	5	5	δ(CH ₂) wagging
1295, 6	100	1	δ(CH ₂) twisting
1212, 8	31	<1	ν (O-C) [O-C(S)]
1197, 8	3	2	δ(O-CH ₃)
1174, 2	49	<1	δ(CH ₃) twisting etilo
1170, 5	3	1	ν(O-C) [O-C(O)]
1120, 1	3	4	δ(CH ₃) twisting metilo
1068, 3	82	7	δ(CH ₂ -CH ₃)
1022, 0	9	5	ν(C=S)
947, 5	13	17	ν _{as} (O-CH ₂ -CH ₃)
863, 7	<1	6	ν(O-CH ₃)
851, 8	9	5	ν(O-CH ₂ CH ₃)
783, 8	5	4	ν(S-C)
680, 8	2	1	δ(CH ₂ -CH ₃)
655, 5	2	3	δ _{oop} (C=O)
560, 4	<<1	1	ν _s (C-O-CH ₃)
486, 4	<<1	4	δ _{oop} (C=S)
470, 7	<1	3	ν _s (C-S-C)
413, 1	<1	1	ν _{as} (C-S-C)
343, 5	2	1	δ(O-CH ₂ CH ₃)
301, 6	2	6	δ(C-O-CH ₂)
258, 3	<1	1	δ(C-O-CH ₃)
230, 9	<1	3	δ(CH ₃) rocking etilo
208, 4	<1	6	ν _s (S-C=S)
188, 1	<<1	<1	δ(CH ₃) rocking metilo
153, 9	<1	<1	δ(CH ₃) rocking metilo
116, 9	<<1	<1	τ(O-CH ₃)
25, 3	<<1	2	τ(C-O-CH ₂ -CH ₃)

Tabla 2.XI. Números de ondas, intensidades y asignaciones calculadas para el compuesto $\text{CH}_3\text{OC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$ utilizando la aproximación B3LYP/ 6-311+G*

Confórmero V –syn-syn-syn-syn-anti

Nro de ondas (cm^{-1})	Intensidad IR	Actividad Raman	Asignación
3188, 6	2	57	$\nu(\text{C-H})$ metilo
3157, 7	2	21	ν_{as} metilo
3143, 9	5	6	ν_{s} metilo
3125, 5	3	61	$\nu_{\text{fuera de fase}}(\text{CH}_3)$ etilo
3120, 4	<<1	54	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
3081, 8	2	58	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
3076, 7	4	86	$\nu_{\text{en fase}}(\text{CH}_3)$ metilo
3058, 0	3	100	$\nu_{\text{en fase}}(\text{CH}_3)$ etilo
1817, 6	34	2	$\nu(\text{C=O})$
1533, 9	1	1	$\delta(\text{CH}_2)$ scissoring
1519, 2	<1	8	$\delta(\text{CH}_3)$ scissoring etilo
1510, 1	4	3	$\delta(\text{CH}_3)$ scissoring etilo
1508, 7	1	7	$\delta(\text{CH}_3)$ scissoring metilo
1499, 8	2	8	$\delta(\text{CH}_3)$ scissoring metilo
1488, 4	1	2	$\delta(\text{CH}_3)$ wagging metilo
1445, 0	2	3	$\delta(\text{CH}_3)$ wagging etilo
1408, 2	<1	<1	$\delta(\text{CH}_2)$ wagging
1305, 2	<<1	6	$\delta(\text{CH}_2)$ twisting
1267, 0	53	2	$\nu(\text{O-C}) [\text{O-C(S)}]$
1188, 9	2	4	$\delta(\text{O-CH}_3)$
1183, 7	2	<1	$\delta(\text{CH}_3)$ twisting etilo
1177, 7	95	<<1	$\nu(\text{O-C}) [\text{O-C(O)}]$
1171, 6	<1	2	$\delta(\text{CH}_3)$ twisting metilo
1140, 7	2	6	$\delta(\text{CH}_2\text{-CH}_3)$
1081, 4	100	2	$\nu(\text{C=S})$
1036, 2	7	3	$\nu_{\text{as}}(\text{O-CH}_2\text{-CH}_3)$
930, 1	8	8	$\nu(\text{O-CH}_3)$
872, 5	<1	8	$\nu(\text{O-CH}_2\text{CH}_3)$
845, 0	13	4	$\nu(\text{S-C})$
672, 7	1	<<1	$\delta(\text{CH}_2\text{-CH}_3)$
644, 1	1	5	$\delta_{\text{oop}}(\text{C=O})$
570, 9	<1	1	$\nu_{\text{s}}(\text{C-O-CH}_3)$

Nro de ondas (cm ⁻¹)	Intensidad IR	Actividad Raman	Asignación
503, 6	2	2	$\delta_{oop}(C=S)$
476, 7	2	2	$\nu_s(C-S-C)$
388, 2	2	<1	$\nu_{as}(C-S-C)$
316, 3	<1	6	$\delta(O-CH_2CH_3)$
291, 2	<1	2	$\delta(C-O-CH_2)$
241, 0	1	1	$\delta(C-O-CH_3)$
196, 6	<1	<1	$\delta(CH_3)$ rocking etilo
178, 3	<1	1	$\nu_s(S-C=S)$

Tabla 2.XII. Números de ondas, intensidades y asignaciones calculadas para el compuesto $CH_3OC(S)SC(O)OCH_2CH_3$ utilizando la aproximación B3LYP/ 6-311+G*

Confórmero VI –syn-syn-syn-syn-gauche

Nro de ondas (cm ⁻¹)	Intensidad IR	Actividad Raman	Asignación
3188, 8	2	57	$\nu(C-H)$ metilo
3160, 1	3	14	ν_{as} metilo
3157, 6	2	21	ν_s metilo
3135, 5	<1	46	$\nu_{fuera\ de\ fase}(CH_3)$ etilo
3122, 0	4	61	$\nu_{as}(CH_2)$
3098, 0	3	71	$\nu_s(CH_2)$
3076, 5	4	85	$\nu_{en\ fase}(CH_3)$ metilo
3056, 0	2	100	$\nu_{en\ fase}(CH_3)$ etilo
1816, 3	29	2	$\nu(C=O)$
1526, 9	1	1	$\delta(CH_2)$ scissoring
1511, 8	<1	8	$\delta(CH_3)$ scissoring etilo
1509, 9	3	3	$\delta(CH_3)$ scissoring etilo
1508, 8	1	10	$\delta(CH_3)$ scissoring metilo
1499, 9	2	8	$\delta(CH_3)$ scissoring metilo
1488, 1	1	2	$\delta(CH_3)$ wagging metilo
1438, 2	2	1	$\delta(CH_3)$ wagging etilo
1410, 2	<<1	<1	$\delta(CH_2)$ wagging
1333, 8	2	4	$\delta(CH_2)$ twisting
1267, 8	50	2	$\nu(O-C)[O-C(S)]$
1205, 9	14	<1	$\delta(O-CH_3)$

Nro de ondas (cm ⁻¹)	Intensidad IR	Actividad Raman	Asignación
1188, 5	3	3	$\delta(\text{CH}_3)$ twisting etilo
1171, 4	<<1	2	$\nu(\text{O-C})$ [O-C(O)]
1164, 1	66	<1	$\delta(\text{CH}_3)$ twisting metilo
1121, 1	1	4	$\delta(\text{CH}_2\text{-CH}_3)$
1079, 4	100	2	$\nu(\text{C=S})$
1021, 2	1	4	$\nu_{\text{as}}(\text{O-CH}_2\text{-CH}_3)$
930, 5	7	8	$\nu(\text{O-CH}_3)$
862, 5	<<1	6	$\nu(\text{O-CH}_2\text{CH}_3)$
849, 3	7	3	$\nu(\text{S-C})$
784, 5	3	3	$\delta(\text{CH}_2\text{-CH}_3)$
673, 1	1	<1	$\delta_{\text{oop}}(\text{C=O})$
643, 6	1	5	$\nu_{\text{s}}(\text{C-O-CH}_3)$
571, 5	<1	<1	$\delta_{\text{oop}}(\text{C=S})$
505, 8	3	1	$\nu_{\text{s}}(\text{C-S-C})$
477, 1	1	2	$\nu_{\text{as}}(\text{C-S-C})$
429, 5	<1	2	$\delta(\text{O-CH}_2\text{CH}_3)$
328, 4	1	1	$\delta(\text{C-O-CH}_2)$
299, 6	<1	4	$\delta(\text{C-O-CH}_3)$
260, 3	<<1	1	$\delta(\text{CH}_3)$ rocking etilo
237, 7	1	1	$\nu_{\text{s}}(\text{S-C=S})$
210, 1	<1	<1	$\delta(\text{CH}_3)$ rocking metilo
196, 5	<<1	<1	$\delta(\text{CH}_3)$ rocking metilo
156, 7	<1	<<1	$\tau(\text{O-CH}_3)$
121, 0	<1	<1	$\tau(\text{C-O-CH}_2\text{-CH}_3)$
88, 4	<<1	<1	$\tau(\text{O-C-S-C})$
36, 1	<1	<<1	$\tau(\text{C-S-C=S})$
28, 9	<<1	<1	$\tau(\text{C-S-C=O})$

Capítulo 3

Tabla 3.I. Frecuencias IR experimentales y frecuencias anarmónicas calculadas con la aproximación B3LYP/6-311+G* para el *syn* y *anti*-FC(O)SF (los números de ondas se expresan en cm^{-1} y las intensidades se dan entre paréntesis)

<i>syn</i> -FC(O)SF		<i>anti</i> -FC(O)SF		Asignación propuesta
Matriz de Ar	Cálculos teóricos	Matriz de Ar	Cálculos teóricos	
$\nu [\text{cm}^{-1}]$	B3LYP/6-311+G*	$\nu [\text{cm}^{-1}]$	B3LYP/6-311+G*	
1845,5 (100)	1850.0	$\left. \begin{matrix} 1803.6 \\ 1800.8 \end{matrix} \right\} (100)$	1829.3	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1052,5 (70)	984.4	$\left. \begin{matrix} 1119.6 \\ 1116.6 \end{matrix} \right\} (82)$	1079.3	$\nu(\text{C}-\text{F})$
	754.7		730.2	$\nu(\text{S}-\text{F})$
	723.4		736.6	$\nu(\text{C}-\text{S})$
	614.2		623.7	$\delta_{\text{oop}}(\text{C}=\text{O})$
	496.1		466.7	$\delta(\text{O}=\text{C}-\text{S})$
	366.4		392.0	$\delta(\text{F}-\text{C}-\text{S})$
	198.1		199.2	$\delta(\text{F}-\text{S}-\text{C})$
	139.8		123.4	$\tau(\text{F}-\text{C}-\text{S}-\text{F})$

Tabla 3.II. Frecuencias IR experimentales y frecuencias anarmónicas calculadas con la aproximación B3LYP/6-311+G* para el *syn* y *anti*-FC(S)SF (los números de ondas se expresan en cm⁻¹ y las intensidades se dan entre paréntesis)

<i>syn</i> -FC(S)SF		<i>anti</i> -FC(S)SF		Asignación propuesta
Matriz de Ar	Cálculos teóricos	Matriz de Ar	Cálculos teóricos	
ν [cm ⁻¹]	B3LYP/6-311+G*	ν [cm ⁻¹]	B3LYP/6-311+G*	
1233,7 } 1229,6 }	1210,3 (100)	1215,2	1190,4 (100)	$\nu(\text{C}=\text{S})$
1065,4 } 1058,8 }	935,5 (52)	1081,0 } 1076,7 }	1046,1 (48)	$\nu(\text{C}-\text{F})$
815,6	736,9 (20)	756,4	672,6 (46)	$\nu(\text{S}-\text{F})$
	590,2 (2)		636,2 (17)	$\nu(\text{C}-\text{S})$
	504,7 (<<1)		519,4 (<<1)	$\delta_{\text{oop}}(\text{C}=\text{S})$
	396,8 (1)		421,0 (2)	$\delta(\text{S}=\text{C}-\text{S})$
	360,4 (<1)		289,6 (<1)	$\delta(\text{F}-\text{C}-\text{S})_1$
	169,4 (<1)		174,7 (<1)	$\delta(\text{F}-\text{S}-\text{C})_2$
	127,1 (1)		111,4	$\tau(\text{F}-\text{C}-\text{S}-\text{F})$

Capítulo 4

Tabla 4.I. Condiciones de medida para CG-MS de una solución de FC(O)SSCl en CCl₄.

Fase móvil:	He	
Columna:	19091J-433 HP-5	
Longitud:	30 m	
Diámetro interno:	0,25 mm	
Película:	0,25 µm	
Volumen de inyección :	1 µl	
Temperatura del horno:	60 °C	
Temperatura de inyección:	200 °C	
Modo de inyección:	Split	
Modo de control de flujo:	Presión	
Presión:	120,0 kPa	
Flujo total:	43,8 ml/min	
Flujo de la columna:	1,94 ml/min	
Velocidad lineal:	50,9 cm/s	
Flujo de la purga:	3,0 ml/min	
Programa de temperatura del horno:		
Velocidad (°C/min)	Temperatura (°C)	tiempo sostenido (min)
-	60	3
10	150	1
50	200	1
Programa de presión:		
Velocidad (kPa/min)	Presión (kPa)	tiempo sostenido (min)
-	120	2
7	210	1
Temperatura de la fuente de iones:	200,0 °C	
Temperatura de la interfase:	250,0 °C	
Tiempo de corte del solvente:	3 min	
Rango de selección de masas:	12 - 500	
Energía de ionización:	70 eV	

Tabla 4.II. Frecuencias armónicas calculadas para el conformero syn-gauche del FC(O)SSCl.

B3LYP AUG-cc-pVDZ			MP2 6-311+G*			Asignación propuesta
Número de ondas (cm ⁻¹)	I _{IR}	I _{Raman}	Número de ondas (cm ⁻¹)	I _{IR}	I _{Raman}	
1889,0	56	88	1880,8	46	65	v(C=O)
1013,1	100	15	1057,3	100	8	v(C-F)
715,3	6	74	745,7	7	38	v(C-S)
626,3	2	2	648,1	2	1	δ _{oop} (C=O)
514,9	<1	47	537,2	1	28	v(S-S)
470,9	3	53	500,1	<1	16	δ(F-C=O)
458,0	10	100	492,9	8	100	v(S- ³⁵ Cl)
454,3			487,2			v(S- ³⁷ Cl)
345,2	1	22	368,5	1	14	δ(F-C-S)
204,2	<1	41	221,6	<1	25	δ(S-S- ³⁵ Cl)
202,4			219,8			δ(S-S- ³⁷ Cl)
170,2	<1	19	189,1	<1	11	δ(S-S-C)
72,2	<1	9	73,8	<1	4	τ(S-S-C=O)
69,9	<1	18	64,1	<1	10	τ(C-S-S- ³⁵ Cl)
			63,4			τ(C-S-S- ³⁷ Cl)

Tabla 4.III. Frecuencias armónicas calculadas para el conformero anti-gauche del FC(O)SSCl.

B3LYP AUG-cc-pVDZ			MP2 6-311+G*			Asignación propuesta
Número de ondas (cm ⁻¹)	I _{IR}	I _{Raman}	Número de ondas (cm ⁻¹)	I _{IR}	I _{Raman}	
1854,2	100	100	1854,1	100	100	v(C=O)
1068,4	76	2	1093,6	87	2	v(C-F)
719,8	10	17	745,2	13	16	v(C-S)
628,2	2	<1	644,0	3	<1	δ _{oop} (C=O)
508,6	<1	16	531,6	2	11	v(S-S)
460,1	13	55	491,1	11	67	v(S- ³⁵ Cl)
455,0			485,2			v(S- ³⁷ Cl)
442,9	2	11	473,3	2	9	δ(F-C=O)
362,3	1	15	381,8	1	16	δ(F-C-S)
203,6	<1	14	219,9	1	12	δ(S-S- ³⁵ Cl)
201,9			218,2			δ(S-S- ³⁷ Cl)
172,7	<1	8	188,9	<1	7	δ(S-S-C)
71,8	<1	9	69,0	<1	7	τ(C-S-S- ³⁵ Cl)
70,9			68,2			τ(C-S-S- ³⁷ Cl)
60,2	<1	<1	50,3	<1	2	τ(F-C-S-S)

Ecuaciones 4.I. Ecuaciones utilizadas para el cálculo de Δ(PR) en el espectro IR en fase gaseosa del FC(O)SSCl (trompo asimétrico)

$$I_x = h/8\pi^2 cX, \text{ donde } X = A, B \text{ o } C \text{ en cm}^{-1}, c = 3.10^{10} \text{ cm/s y } h = 6,626.10^{-27} \text{ erg.s}$$

$$\kappa = (2B-A-C)/(A-C) \quad \rho^* = (A-C)/B$$

$$\Delta(\text{PR}) = 10 \hat{x} (\tilde{B}T/9)^{1/2}, \text{ donde } \tilde{B} = BC/(B+C),$$

$$\hat{x} = S(\tilde{\beta}) \quad \text{bandas tipo A (//)}$$

$$\hat{x} = S(\tilde{\beta}) \cdot (\tilde{\beta}+1) \cdot (C^2/AB)^{1/2} \quad \text{bandas tipo B (⊥)}$$

$$\tilde{\beta}+1 = A/2 \tilde{B}$$

$$\log S(\tilde{\beta}) = 0,721 / (\tilde{\beta}+4)^{1,13}$$